

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA

Hornicko-geologická fakulta

Katedra environmentálního inženýrství

Možnosti flotační úpravy materiálů

Possibilities of Flotation Treatment of Raw Materials

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:

Oldřich Šigut

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Vladimír Čablík, Ph.D

Ostrava 2019

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Hornicko-geologická fakulta
Katedra environmentálního inženýrství

Zadání bakalářské práce

Student: **Oldřich Šigut**
Studijní program: **B2102 Nerostné suroviny**
Studijní obor: **3904R022 Zpracování a zneškodňování odpadů**
Téma: **Možnosti flotační úpravy materiálů**
Possibilities of Flotation Treatment of Raw Materials

Jazyk vypracování: **čeština**

Zásady pro vypracování:

Kvalifikační práce bude vypracována v souladu se směrnicí HGF SME_15_001 a osnovou:

1. Úvod a cíl práce
2. Popis současného stavu flotace polymetalických rud, včetně obecného popisu teorie flotace rud
3. Možnosti využití v podmínkách ČR
4. Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

BULATOVIC, Srdjan M. *Handbook of flotation reagents: Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfides Ores*. 1. Boston: Elsevier Science, 2007, 458 s. ISBN 978-0-444-53029-5.

LANG, Jian-Tao, Si-Qing LIU, Xu DONG a Yi PEI. Current Situation on Flotation of Cu-Pb-Zn Sulfide Ore. *Proceedings of the 2017 3rd International Forum on Energy, Environment Science and Materials (IFEESM 2017)*. Paris, France: Atlantis Press, 2018, 2018, 120, 1972-1976. DOI: 10.2991/ifeesm-17.2018.355. ISBN 978-94-6252-453-8. ISSN 2352-5401.

SHU - JUAN, Dai a Hu ZHI - GANG. Flotation experiment research on a polymetallic sulfide ore of Cu, Pb, and Zn in Shanxi province. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2014, 6(4), 121-127. ISSN 0975 - 7384.

Surovinová politika České republiky v oblasti nerostných surovin a jejich zdrojů. Česká republika: Ministerstvo průmyslu a obchodu, 2017, 94 s.


Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Vladimír Čablík, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2018

Datum odevzdání: 30.04.2019




doc. Ing. Silvie Heviánková, Ph.D.
vedoucí katedry

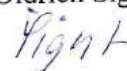

prof. Ing. Vladimír Slivka, CSc., dr.h.c.
děkan fakulty

Prohlášení autora bakalářské práce

- Celou bakalářskou práci včetně příloh, jsem vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu. Byl jsem seznámen s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé bakalářské práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Souhlasím s tím, že bakalářská práce je licencována pod Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 Unported licencí. Pro zobrazení kopie této licence, je možno navštívit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu o komerční využití z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo –bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu komerčnímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě dne 30.4.2019

Oldřich Šigut



Anotace

Cílem této bakalářské práce je popsat současné možnosti využití flotačních metod při zpracování nerostných surovin, se zaměřením na polymetalické rudy. Práce je rozdělena na dvě části. První část obsahuje současný stav flotace polymetalických rud, včetně obecného popisu teorie flotace rud. Druhá část je návrhem technologického postupu, využitelného v podmínkách ČR.

Klíčová slova: flotace, polymetalické rudy, měď, chalkopyrit, Zlaté Hory

Summary

The aim of this thesis is to describe the current possibilities of using flotation methods in the processing of mineral resources, focusing on polymetallic ores. The thesis is divided into two parts. The first part contains the current state of polymetallic ore flotation, including a general description of the ore flotation theory. The second part is a proposal of a technological procedure applicable in the Czech Republic.

Keywords: flotation, polymetallic ores, copper, chalcopyrite, Zlaté Hory

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Vladimíru Čablíkovi, Ph.D. za odborné a metodické vedení při zpracování bakalářské práce.

Obsah

1	Úvod	1
1.1	Cíl práce	1
2	Popis současného stavu flotace polymetalických rud, včetně obecného popisu teorie flotace rud	2
2.1	Současné trendy ve flotaci polymetalických rud ve světě	2
2.2	Současný stav zpracování polymetalických rud v ČR	11
2.3	Obecný popis teorie flotace rud	16
2.3.1	Složení flotační soustavy	17
2.3.2	Trojfázový kontakt - elementární akt flotace	18
2.3.3	Flotační reagenty a jejich klasifikace	20
2.3.4	Flotační sběrače a jejich klasifikace	21
2.3.5	Flotační pěniče	25
2.3.6	Řídící přísady a jejich klasifikace	26
2.3.7	Flotace polymetalických rud	30
3	Možnosti využití v podmínkách ČR	35
4	Závěr	46
	Seznam použité literatury	47
	Seznam zkratk	54
	Seznam obrázků	55
	Seznam tabulek	56

1 Úvod

Všechny vyspělé země se vyznačují vysokou spotřebou nejrozličnějších surovin. To souvisí s konzumní společností, nadspotřebou, globalizací a jinými faktory. Pro průmyslovou výrobu jsou nezbytným materiálem kovy a slitiny od produkce výrobních prostředků těžkého průmyslu po spotřební zboží.

V průmyslu je vysoká poptávka po neželezných kovech. Uplatňují se jako legující prvky ve slitinách Fe, v elektrotechnice, tepelné technice, šperkařství a mnoha dalších oborech.

Kovy se získávají zpracováním kovových rud (které můžeme rozdělit na rudy železa a rudy neželezných kovů nebo na rudy monometalické a polymetalické). Druhou možností je recyklace druhotných surovin (odpadových surovin) s obsahem kovu. Protože zásoby prvotních zdrojů jsou limitovány, význam recyklace rychle roste. Mezi výchozí surovinou (primární nebo sekundární) a cílovým kovem stojí nezbytně důležitá cesta úprav.

Rudy neželezných kovů jsou často polymetalické. Obsahují velké procento hlušiny, což jsou nežádoucí příměsi, které je třeba odstranit řadou úprav. Základními kroky při úpravě rud neželezných kovů jsou rozměňování, rozdružování a stmelování. Při rozdružování se odstraňováním hlušiny zvyšuje obsah kovu. Rozdružování rudy může probíhat několika způsoby-metody jsou fyzikální, fyzikálně chemické nebo chemické. Flotace je metoda fyzikálně chemická, technologicky náročná a je vhodná hlavně pro polymetalické rudy a druhotné suroviny.

Potřeba kovů je v ČR zajišťována dovozem rud, kovových polotovarů, šrotu a recyklací domácích druhotných surovin, a proto je pro nás důležitý rozvoj technologií v oboru úpravnictví. Obecně to platí pro nerostné prvotní a druhotní suroviny.

1.1 Cíl práce

- Popis současných možností využití flotačních metod při zpracování nerostných surovin, se zaměřením na polymetalické rudy.
- Návrh flotační metody pro podmínky ČR.

2 Popis současného stavu flotace polymetalických rud, včetně obecného popisu teorie flotace rud

Flotace polymetalických rud je předmětem zájmu mnoha světových výzkumných pracovišť. Velká pozornost je věnována faktorům ovlivňujícím průběh flotačního procesu, aplikaci nových ekologicky nezávadných flotačních činidel a separaci hromadných koncentrátů. Této problematice se věnují také česká výzkumná pracoviště.

2.1 Současné trendy ve flotaci polymetalických rud ve světě

Flotace Cu-Pb-Zn rudy

Lang a kolektiv ve své studii popisují stav a vývoj flotace Cu-Pb-Zn sulfidové rudy v Číně i v zahraničí [1].

Wang při zkouškách využití Cu-Pb-Zn rudy aplikoval postup selektivní flotace v pořadí měď-olovo-zinek. Výsledkem bylo, že koncentrát mědi obsahoval 19,84 % mědi a při výtěžnosti 60,25 %, koncentrát olova obsahoval 72,34 % olova při výtěžnosti 73,04 % a koncentrát zinku stanovil 50,55 % zinku při výtěžnosti 88,46 % [2].

Ai a Zhou testovali postup selektivní flotace pro získání mědi a následná kolektivní flotace pro získání olova a zinku. Tento postup byl aplikován při separačním testu jemně diseminované sulfidové rudy polymetalického typu. Bylo dosaženo dobrých výsledků, jelikož příslušné zlato a stříbro byly účinně získány [3].

Postup částečné selektivní flotace použil Hu X.L. a Zheng W.M. u sulfidové rudy s vysokým stupněm oxidace a diseminovanými jemnými částicemi. Nejdříve byl odebrán koncentrát Cu-Pb, který byl následně oddělen. Zinkový koncentrát byl získán z flotačních hlušín. Výsledkem tohoto testu bylo získání konečných produktů s výtěžkem 73,21 % Cu, 84,47 % Pb a 80,80 % Zn a bylo zlepšeno získání přidruženého stříbra. [4]

Sulfidovou rudu Tibetu, kterou je obtížné rozdělit řešili procesem kolektivní flotace Zhao a kol. Před separací pro získání jednotlivých produktů byl hrubý hromadný koncentrát dopravován do mlýna kvůli jemnému rozdělení minerálů. Koncentrát mědi stanovil 14,48 % Cu a při zpětném získání 59,72 %, koncentráty olova a zinku byly oba více než 50 % a při zpětném získání nad 84 %. Výtěžky Au a Ag dosáhly hodnot 41,47 % a 83,12 %. [5]

Dalším problémem, kterým se Lang ve své studii zabývá je odstranění zbytků činidel z hromadného koncentráту. [1] U hromadného koncentráту Cu-Pb z vnitřního Mongolska bylo k odstranění zbytků flotačních činidel aplikováno práškové aktivní uhlí. Výsledky testu ukázaly, že v případě použití nadměrného množství aktivního uhlí, část mědi flotovala

pomalů, a dokonce proudila do koncentráту olova. Zatímco při použití malého množství aktivního uhlí nemohla být reziduální činidla zcela odstraněna a stoupal obsah mědi v koncentrátu olova. Technická optimalizace byla provedena použitím dehydratace koncentrátu + aktivního uhlí. Tím se výrazně zlepšil separační účinek hromadného koncentrátu Cu-Pb. [6]

Studie Langa a kol. se dále zabývá separací hromadných koncentrátů Cu-Pb, Pb-Zn, Cu-Zn a Zn-pyritového [1].

Použití kombinovaných tlumivek: $K_2Cr_2O_4$ + CMC + Z-200 k úpravě koncentrátu Pb-Zn z Nanjing, uvádí Zhang. Byly použity k potlačení olova a získání mědi. Objemový koncentrát obsahoval 50,8 % Pb a 3,2 % Cu. Po oddělení obsahoval koncentrát olova 6,58 % Cu a koncentrát mědi obsahoval 0,59 % Pb. Bylo tedy dosaženo dobrého separačního účinku, zatímco množství $K_2Cr_2O_4$ bylo výrazně sníženo. [7]

Yang a Liu se zabývali olovo-zinkovou polymetalickou rudou z Myanmaru, která obsahovala 3,97 % Pb a 3,37 % Zn ve kterých obsah oxidu olovnatého dosáhl více než 50 %. Pro rudu byla provedena zkouška pro nalezení optimálních flotačních činidel a optimálního dávkování. Jako sběrač sulfidu olova byl určen ethylthio thioat a jako potlačující činidlo byla určena kombinace depresorů: $ZnSO_4$ + $Na_2S_2O_3$ + Na_2S . Získanými produkty byly koncentrát olova, který stanovil 55,43 % Pb při zpětném získání 50,00 % a zinkový koncentrát, který stanovil 65,95 % Zn při získání 83,20 %. [8]

Zhou píše ve své studii o použití Kombinace GZT (tanninových organických sloučenin) k oddělení olova a zinku. Získal se vysoce koncentrovaný koncentrát olova. Při snižování množství toxických činidel došlo k nárůstu olova o 10,22 % oproti využití kyanidu. [9]

Cu-Zn ruda z Guangxi je předmětem studie Liu. Tato ruda obsahovala málo mědi a hodně zinku. Měď v ní byla obsažena převážně ve formě kapiček obsažených ve sfaleritu. V rudě bylo navíc mnoho arsenopyritu. V procesu zpracování rudy byl použit Z-200 k flotaci mědi a kombinované depresory: CaO + $ZnSO_4$ + Na_2SO_3 byly použity k potlačení zinku a síry. Dále byla do hlušiny přidána kombinace: CaO + γ -As jako potlačující činidlo síry a arsenopyritu a butyl xanthát byl použit jako sběrač zinku. Konečná koncentrace měďného koncentrátu byla 20,96 % Cu při výtěžku 75,20 % a zinkového koncentrátu 48,36 % Zn při výtěžku 92,86 %. V obou koncentrátech byl obsah As menší než 0,45 %. [10]

Při separaci koncentráту Zn-pyrit se obvykle používá CaO k úpravě pH flotačního rmutu a k potlačení pyritu. Tato metoda má však řadu nevýhod. Např. to, že pyritový koncentrát se kvůli velkému množství CaO obtížně filtruje. Při malém testu s uzavřeným okruhem a pozdějším testům průmyslové výroby byl přidán nový depresor thioglykolát sodný, který efektivně potlačuje pyrit. Alkalické pH flotačního rmutu bylo upraveno vápnem. Tímto postupem bylo dosaženo zlepšení jakosti a zotavení zinkového koncentráту. [11]

Lang a kol. se v této studii dále zabývají aplikací flotační kolony [1]. Flotační kolona byla použita v mnoha zpracovatelských závodech. Při technické optimalizaci zařízení Xinjiang Ashele Processing Plant byly použity dvě flotační kolony CPT a výrobky ukázaly, že komplexní regenerace mědi se zvýšila na 92,41 % a byly výrazně sníženy provozní náklady.[1]

Zmírnění negativních účinků thiosulfátu na flotační výkon sulfidických rud Cu-Pb-Zn

Öztürk a kol. uvedli, že při zpracování sulfidových rud se oxidací sulfidových skupin (pyrit FeS_2 , pyrrhotit FeS) kyslíkem vytváří thiosalty. Vyskytují se jako částečně oxidované sulfoxy anionty jako jsou např. thiosulfát= $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -, trithionáty= $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ -, a tetrathionáty= $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -. [12] Tyto anionty jsou metastabilní druhy a oxidují na stabilnější sulfáty nebo jsou k nim disproportionální [13]. Tiosalty snižují pH a zvyšují koncentraci kovů a pevných látek. Výsledkem je, že brání působení minerálního sběrače a působí jako depresivní látka. [14] Shengo a kolektiv (2014) uvádí, že regenerace mědi a kobaltu ve flotaci oxidované rudy se snížila v důsledku přítomnosti iontů thiosíranu v recyklované procesní vodě [15]. Gonzales a kol. (2009) uvádějí, že Ionty thiosíranu spotřebují rozpuštěný kyslík ke své oxidaci na polythionáty a sulfáty [16]. Bulatovic (2007) tvrdí, že tiosulfátové ionty jsou známé jako silná redukční činidla reagující s rozpuštěnými ionty minerálního povrchu a tvoří s nimi často stabilnější komplexy, než jsou komplexy s kovovými xantáty [17].

Snížení adsorpce sběračů prostřednictvím tiosulfátových iontů vede ke snížení regenerace minerálů. Tiosalty tedy ovlivňují povrchové vlastnosti sulfidických minerálů a tím snižují jejich flotovatlnost. [12]

Práce ÖZTÜRK a kol. se zabývá odstraněním/řízením thiosíranových iontů během flotace Cu-Pb-Zn sulfidové rudy. Flotační testy byly prováděny pomocí vzorků syntetické

vody různého chemického složení. Pozorování stability pěny, regenerace kovů a selektivity ukázaly, že přítomnost thiosíranových iontů vede k potlačení sulfidických minerálů. K odstranění nebo minimalizaci nepříznivých účinků byla použita oxidace thiosíranu peroxidem vodíku. Peroxid vodíku byl přidán do procesní vody a koncentrace thiosíranových iontů byla snížena na přijatelnou úroveň pro flotaci. Peroxid vodíku oxiduje většinu thiosíranových iontů na sulfátovou formu. Zvýšení sulfátových iontů ovlivnilo stabilitu pěny, ale ne flotační výkon, který byl obnoven úpravou vody. [12]

Fyzikálně-chemické faktory při flotaci rud Cu-Mo-Fe mořskou vodou

Trvale udržitelné využívání vody v těžebním průmyslu je v současné době vážným problémem v suchých oblastech. Mořskou vodu lze použít při zpracování minerálů, ale obvykle je považována za vodu nízké kvality pro flotaci rud Cu-Mo. (pro vysokou spotřebu vápna a nízkou regeneraci Cu a Mo) Vysoká salinita a nízká flotační regenerace některých cenných druhů (chalkocit, covellit, molybdenit atd.) brání aplikaci mořské vody v procesu flotace. [18]

Mořská voda však také vykazuje určité výhody a v Chile se používá k flotaci měděných rud po celá desetiletí [19]. V současnosti se tato technologie uplatňuje v Chile při flotaci chalkopyritové rudy. Postup zahrnuje hrubší okruh provozovaný při přirozeném pH (8 až 8,5) s následným přidáním MBS (disiřičitan sodný) v etapách opětovného mletí a čištění pro potlačení pyritu při pH kolem 6,5 až 7. [20]

Je třeba poznamenat, že deprese pyritu pomocí MBS ve sladké vodě je neefektivní a v mořské vodě funguje pouze s obsahem pyritu nižším než 3 %. Používání MBS v mořské vodě je neúčinné při flotaci sirovodíkových rud a rud s vysokým obsahem pyritu. Tento jev zatím nebyl vysvětlen. [20]

Výsledky výzkumu S. Castra o fyzikálně-chemických faktorech ovlivňujících flotaci sulfidových rud Cu-Mo-Fe v mořské vodě jsou popsány následovně: Roztoky elektrolytů jako NaCl a KCl nehydrolyzují a jejich účinek je přisuzován vysoké iontové síle. Mořská voda však obsahuje také hydrolyzovatelné ionty jako je hořčík, vápník, uhličitany atd., které se mohou srážet při zvyšování pH. Při pH 9 hořečnaté ionty nepotlačují molybdenit, ale při dosažení kritického pH většího, než deset dochází ke srážení $Mg(OH)_2$, který je silně vázán na povrchu molybdenitu a ten je tím silně potlačen. Spotřeba vápna je tedy v mořské vodě při pH 10 až 10,5 několikrát vyšší než ve sladké vodě. MBS úspěšně potlačuje pyrit při pH

6,5 až 7, což nahrazuje použití vápna v mořské vodě. Navíc pracuje v rozmezí pH ideálním pro flotovatelnost molybdenitu. [20]

Mořská voda je schopna inhibovat koalescenci bublin, což vede ke vzniku jemných bublin. Výška pěnové vrstvy vytvořené na flotační buňce je nižší v mořské vodě než ve sladké vodě. Ve sladké vodě je vrstva pěny závislá na pH, zatímco v mořské vodě pH praktický nemá na vrstvu pěny vliv. [20]

Aplikace nových flotačních činidel

V posledních letech se provádí široká škála výzkumů v Rusku a dalších zemích, které vyvíjejí a účinně aplikují nová flotační činidla, která mají přímý dopad na povrch minerálů [21].

Při flotaci polymetalických sulfidových rud se běžně používají toxické anorganické depresory. Je žádoucí, aby mohly být nahrazeny ekologicky nezávadnými látkami. [21]

Ve světové praxi se fyto- a bylinná činidla jako škrob, dextrin, quebracho používají při flotaci sulfidových rud k potlačení flotace oxidovaných hlušinových minerálů. Nicméně tyto činidla nejsou široce používány kvůli nedostatečné znalosti o jejich složení, fyzikálních a chemických vlastnostech. [21]

Tatiana Matveeva a kolektiv se ve své studii z roku 2017 zabývají možností flotační separace zlata z nízkokvalitních zlatonosných polymetalických rud pomocí ekologicky šetrných a nízkonákladových bylinných modifikátorů. *Hogweed* je široce rozšířená škodlivá rostlina. Má bohaté a pestré chemické složení zelené hmoty. Obsahuje 20-25 % sacharidů, asi 10 % cukru, až 16 % bílkovin, až 14 % karotenu, 17 % aminokyselin, tanin, oleje, glutamin, vitamíny C a E, folacin, polysacharidy, makro- a stopové prvky a kumarin. V závislosti na rozpouštědle mohou získané extrakty obsahovat určité složení užitečných sloučenin. Je důležité, aby bylinné extrakty z této rostliny mohly obsahovat cyklické sloučeniny s hydrofilními skupinami a mohly poskytovat komplexační aktivitu přechodnému kovu. [21]

Na základě zkušeností s výběrem rostlinných výtažků ve farmaceutickém, potravinářském a dřevozpracujícím průmyslu byly zkoumány vodné, alkoholické a vodně-alkoholické výtažky z usušené rostliny *Hogweed*. Flotační test provedený na vzorcích zlatonosné rudy jednoho z ruských ložisek ukázal možnost efektivního využití bylinných modifikátorů ke zlepšení kvalitativních a kvantitativních indikátorů obohacení ve srovnání se standardním režimem činidel. [21]

Podobné problematice se ve své studii věnuje Bo Feng, Wenpu Zhang a kolektiv. Zkoumají v ní možnost využití serpentinu jako potlačujícího činidla při flotační separaci galenitu a pyritu.[22]

Bylo zjištěno, že serpentín, který je běžně obsažen v hlušínách komplexních sulfidových rud je účinným depresorem sulfidů železa např. pyritu. Tato studie testovala serpentín jako depresor při použití butylxanthátu draselného jako sběrače. Sledovaly se potlačující účinky jak na pyrit, tak i na galenit. U galenitu i pyritu byly testovány tři velikosti minerálních zrn. Ve skupině nejmenší zrnitosti byly zrna menší než 10 μ m, ve skupině střední velikosti byla zrna o velikosti 37-74 μ m a v poslední skupině největší zrna o velikosti 74-150 μ m. Při testu potlačení galenitu měl serpentín potlačující účinek pouze na dvě ze tří testovaných zrnitostí. Skupina s nejmenší zrnitostí pod 10 μ m byla flotována. Při testu potlačení pyritu bylo dosaženo potlačení všech tří zrnitostí. Test tedy ukázal že serpentínové částice se snadněji adsorbují na povrchu pyritu. [22]

Povlak slizu je fenomén, který se ve flotaci často vyskytuje. Je především řízen velikostí a vlastnostmi povrchu a nábojem částic, které na sebe vzájemně působí (jak ukazuje měření zeta potenciálu).[23] Opačně nabitě částice nebo částice s téměř neutrálním nábojem mají tendenci k agregaci. Tento elektrostatický mechanismus je příčinou vzniku serpentínového slizkého povlaku na pentlanditu a pyritu. [24] Povlak z hydrofilních částic slizu snižuje flotaci sulfidových částic.

Průkopnická studie Gaudina dokazuje, že adsorpce koloidních druhů má selektivní účinek [25]. Jako příklad můžeme uvést hydrolýzu zinku. Produkty se selektivně adsorbují na povrch sfaleritu přednostně proti povrchu galenitu a chalkopyritu.[22]

Výsledkem této studie je zjištění že serpentín vykazuje selektivní depresivní účinek pro pyrit což umožňuje preferenční flotační separaci jemnozrnného galenitu od pyritu při pH 7 flotačního rmutu [22].

Zajímavý výzkum zabývající se selektivní separací pyritu z chalkopyritu a arsenopyritu biomodulací, použitím bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans* uskutečnili M.N. Chandraprabha a kolektiv. Byl zkoumán vliv bakteriálně-minerálních interakcí na povrchový náboj minerálních částic a dále byla mikroeлектроferózou zkoumána bakteriální buňka. [26]

Separace pyritu z arsenopyritu je často problémem kvůli jejich podobnému flotačnímu chování [26]. Konvenční techniky pro separaci pyritu buď z chalkopyritu nebo

z arsenopyritu využívají depresanty, jako je kyanid nebo oxidující látky jako jsou manganistany apod. pro selektivní oxidaci arsenopyritu [27].

Využití mikroorganismů při selektivní flotaci nebo deprese sulfidů a oxidů byly zaznamenány již dříve [28].

V tomto výzkumu byly provedeny experimenty adheze za účelem stanovení vztahu mezi buněčnou adhezí ke specifickým minerálům a elektrokinetickým chováním minerálů po interakci s buňkami. Adheze *Acidithiobacillus ferrooxidans* na pyrit byla rychlá a houževnatá a po interakci s buňkami zůstal pyrit hydrofilní i za přítomnosti xantátového sběrače. Sběrač byl na druhou stranu schopen zajistit dobrou flotaci chalkopyritu i po interakci s buňkami bakterie. Arsenopyrit si dokázal udržet svou hydrofobnost v přítomnosti bakteriálních buněk v důsledku jejich špatné adheze na jeho povrch. [26]

Poslední chemické studie ukázaly, že změna v povrchovém charakteru minerálů vyplývající z interakce s buňkami *A. ferrooxidans* byly nejvýznamnější pro pyrit a následně pro chalkopyrit.

Účinek na arsenopyrit byl zanedbatelný ve srovnání s účinkem na ostatní dva minerály. Selektivní preference *A. ferrooxidans* pro povrch pyritu měla za následek jeho depresi i v přítomnosti xantátového kolektoru. Na druhé straně byl kolektor schopen zajistit dobrou flotovatelnost chalkopyritu i v přítomnosti buněk. Špatná kinetika připojení a povrchové pokrytí bakteriálních buněk a preferenční aktivace aktivnějšího povrchu arsenopyritu síranem měďnatým měly za následek dobrou flotovatelnost minerálu v přítomnosti buněk. [26]

Faktory ovlivňující průběh flotace

Velkou výzvou ve flotaci polymetalických rud je zvýšení účinnosti flotace jemně pomletých minerálních částic, které vykazují nízkou flotační rychlost a špatné zotavení při obvyklé době zdržení ve flotačním stroji. Jedná se o jemné hydrofobní částice menší než 10 μm . [29]

Jemné mletí je ve flotační praxi často vyžadováno. Důvodem je, že při něm dochází k uvolnění cenných minerálů od minerálů hlušin. Při jemném mletí však vznikají nové povrchy, a to vede k expozici více aktivních míst a ke změnám chemických vlastností povrchu částic, které mohou výrazně ovlivnit chemii flotační směsi. (např. koncentraci rozpuštěného kyslíku a oxidační potenciál minerální směsi). Změny chemických vlastností povrchů minerálních zrn způsobené mletím mohou významně ovlivnit adsorpci a oxidaci

kolektorů. [30] Špatné flotační chování hydrofobních částic pod 10 μm má příčinu v jejich nízké kolizní účinnosti se stoupajícími bublinami vzhledem k jejich nízké hmotnosti/hybnosti [31]. Bylo zjištěno, že na flotovatelnost jemných částic má vliv rychlost otáčení rotoru a doba setrvání flotovaných částic ve rmutu [32].

Je velmi dobře známo, že určité minimální množství kyslíku ve rmutu je potřebné pro adsorpci xanthátových sběračů a z toho důvodu podporuje flotaci sulfidových minerálů, zatímco přebytečné množství kyslíku vede k výrazné oxidaci povrchu což je nežádoucí. [33]

Dalším faktorem ovlivňujícím průběh flotace jsou galvanické interakce mezi minerálními částicemi a mlecím médiem které způsobují chemické změny povrchu minerálních částic [34].

Clement Owusu a kolektiv provedli výzkum, který prokazuje, že flotační rychlost a regenerace chalkopyritu v chalkopyrit-pyritové minerální směsi, které jsou v důsledku přemletí nižší by mohly být zvýšeny provzdušňováním rmutu. Zvýšení flotace chalkopyritu při provzdušňování rmutu byla přičítána vytvoření příznivějšího prostředí pro adsorpci xanthátu a tvorbě dixanthogenu. Naopak při příliš dlouhém provzdušňování došlo k poklesu flotace chalkopyritu. Bylo to způsobeno zvýšením oxidace chalkopyritu v důsledku galvanických interakcí chalkopyritu s pyritem při mletí. Míra provzdušnění potřebná pro maximální flotaci chalkopyritu se snižovala s rostoucí velikostí částic minerální směsi. K vysvětlení sledovaných trendů ve flotaci chalkopyritu byl navržen jednoduchý model, který je založený na konkurenční adsorpci xanthátu a kyslíku na povrchu chalkopyritu a pyritu. [35]

Zajímavou studii o významu koncentrace pevných látek ve rmutu, optimálního pH a ideální doby mletí při flotaci galenitu z nízkokvalitní olovnato-zinečnaté rudy sepsali Luo Xianping a kolektiv.

V jejich výzkumu upravovali komplexní olovnato-zinečnatou rudu obsahující pyritovou hlušinu a malé obsahy mědi. Tato ruda pocházela z rudního tělesa Qixia, nacházejícího se v čínské provincii Jiangsu. [36] Stejně jako u většiny ložisek polymetalických rud byly i v této hornině jednotlivé minerály jemně rozptýleny a úzce propojeny s minerály hlušiny [37]. Jednotlivé minerály bylo potřeba nejdřív uvolnit, aby mohly být účinně separovány [38].

V minulých desetiletích proběhlo mnoho studií flotační separace Pb-Zn sulfidů [39]. Obecně existují dva základní způsoby, jak dosáhnout separace Pb-Zn sulfidových minerálů.

Potlačení zinku a flotace olova, nebo kolektivní flotace olova a zinku a jejich následná separace. [40] Při tomto výzkumu byla použita metoda selektivní flotace nejprve olova a poté zinku. Provedené testy ukázaly, že použitý sběrač, doba mletí, pH flotačního rmutu, koncentrace pevných látek ve rmutu a zvýšení koncentrace pevných látek ve rmutu měly významný vliv na zotavení a selektivitu separace olovnatých minerálů. Zvýšení koncentrace pevných látek ve flotačním rmutu z 27 % na 55 % způsobilo zvýšení flotovatelnosti olovnatých minerálů ze 60 % na 80 % a stupeň olova se zvýšil z 27,5 na 29,1.[36]

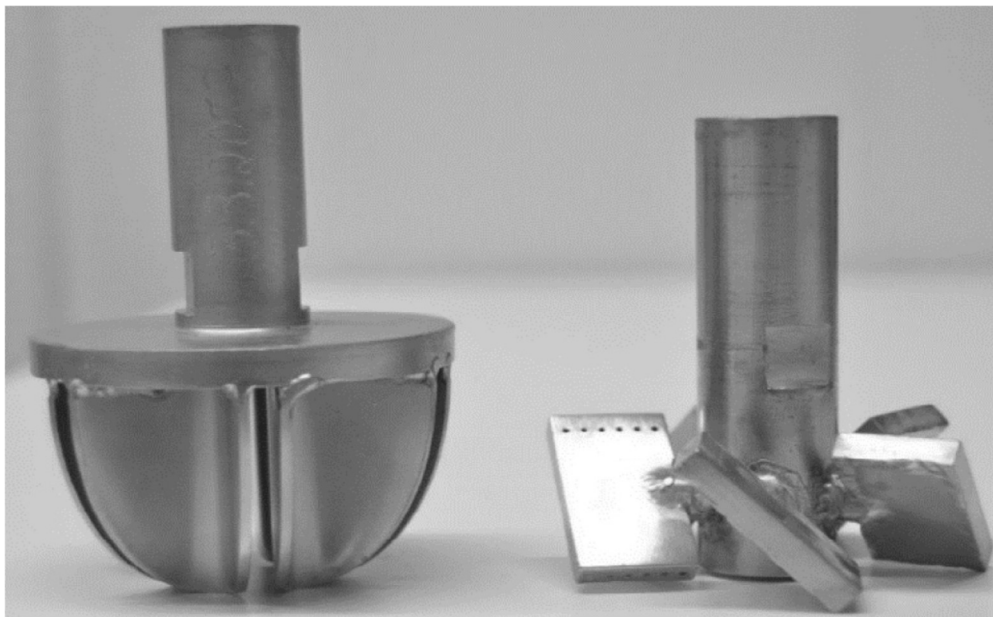
Flotovatelnost pyritu je podobná jako flotovatelnost galenitu za nízkého pH, což je škodlivé pro jejich vzájemnou separaci. Nicméně, galenit byl potlačen stejně jako pyrit, pokud bylo pH příliš vysoké [41]. Flotace byla zkoumána pomocí mechanické flotační buňky v laboratorním měřítku. Z experimentálních výsledků lze vyvodit následující závěry. (a) Thiamin ester se ukázal jako vhodný sběrač pro flotaci sulfidu olova a zinku a optimální koncentrace sběrače byla 60 g / t. (b) Optimální pH procesu při použití CaO jako modifikátoru bylo 9 a optimální doba mletí 5,8 min. (c) Nejdůležitější parametr, který ovlivnil flotaci olovnatého minerálu, byla koncentrace tuhé látky v buničině. Obnova a kvalita olova se zvýšily s nárůstem koncentrace pevných látek ve flotačním rmutu až na 50 %. [36]

V roce 2017 testovali Haresh Kumar a Saija Luukkanen nový typ rotoru se šikmě uspořádanými lopatkami při selektivní flotaci jemnozrnného pentlanditu z polymetalické rudy Ni-Cu-PGE nízké jakosti [42].

Konstrukce systému generujícího turbulence (systém rotoru a statoru) ve flotační buňce může zlepšit obnovu jemných částic tím, že vytvoří malé bubliny a tím zvýší pravděpodobnost srážky bublin s částicemi. Pravděpodobnost kolize bubliny a částic ve flotační buňce závisí na konstrukčních a provozních proměnných, jakými jsou geometrie buněk, hustota částic, velikost bublin, průtok plynu a rychlost rotoru a samozřejmě taky chemické podmínky indukované činidly. Bylo zjištěno, že k největším kolizím a následnému spojení bublinek vzduchu s minerálními částicemi dochází v turbulentní oblasti poblíž rotoru, kde byla pozorována vysoká míra rozptylu energie. [42]

Ahmed a Jameson v roce 1985 zjistili, že zvýšení rotační rychlosti rotoru zvyšuje rychlost flotace latexu a křemene o velikosti částic 5 až 40 μm . S dalším zjištěním přišli v roce 2005 Grau a Heiskanen a sice, že se zvyšující se rychlostí rotoru se zvyšuje množství jemných bublinek v laboratorní flotační buňce. [43]

Výsledkem srovnání obou typů rotorů při selektivní flotaci nízko-kvalitní polymetalické rudy Ni-Cu-PGE bylo, že jakost nikelného koncentrátu byla těsně vyšší při použití nového typu rotoru se šikmě uloženými lopatkami (obr. 1), než při použití rotoru Outokumpu. Navíc se při použití nového typu rotoru zlepšila obnova Ni a to o 10 % při rychlosti rotoru 1300 ot/min. Kromě toho bylo ještě dosaženo většího množství jemných bublinek čímž se zvýšilo zotavení jemně zrnitého pentlanditu. [42]



Obr. 1: nový typ rotoru vpravo [42]

2.2 Současný stav zpracování polymetalických rud v ČR

V současné době se v ČR rudy netěží. Vzhledem k tomu, že těžba rud skončila uzavřením rudných dolů v devadesátých letech, jsme vysoce závislí na dovozu všech kovových komodit. Kovy z domácích zdrojů potřebné pro průmysl jsou získávány pouze recyklací druhotných zdrojů. [44]

Bytostným zájmem každého státu, zejména země s vysokým podílem průmyslu, kterou ČR bezesporu je a chce i nadále zůstat, musí být co nejlepší zabezpečení národní ekonomiky surovinovými vstupy. Mezi základní způsob takového zabezpečení patří hospodárné a efektivní využívání vlastního nerostného surovinového potenciálu. [44].

Odborníci se zabývají průzkumem a možnostmi těžby malých ložisek, třebaže jsou v současné době evidovány jako nebilanční zásoby. Výjimku tvoří pouze některá ložiska rud zlata. Potřeba kovů je v ČR zajišťována dovozem rud, kovových polotovarů a šrotu. [45]

Protože v České republice nejsou k dispozici domácí prvotní suroviny k výrobě kovů, stává se důležitým zdrojem surovin druhotné zpracování odpadů, které vznikají z vlastní výroby, při dalším zpracování anebo jako komunální odpad domácností nebo podniků, nebo recyklací průmyslových výrobků, jako jsou automobily, elektrická a elektronická zařízení, baterie a obaly atd. Tato činnost vede k šetření přírodních zdrojů a představuje také menší náklady na výrobu, hlavně pro energetickou úspornost. Další možností je využití odpadu z úložných míst vzniklého při těžbě, označovaného ne vždy správně jako hlušina [45]

Je možné, že některé rudy („tradiční“ nebo „moderní“) nabydou na významu a v budoucnosti se v České republice začnou těžit. Využívání domácích nerostných surovin samozřejmě vyžaduje splnění přísných kritérií ochrany životního prostředí a maximální využívání moderních dobývacích i zpracovatelských metod s minimálními dopady na životní prostředí.[45]

Nerostné suroviny byly posouzeny z hlediska nenahraditelnosti a rizikovosti jejich dodávek na světový trh. Seznam kritických/superstrategických nerostných surovin oficiálně publikovala Evropská komise 26. května 2014 a obsahuje následující nerostné suroviny: antimon, beryllium, boráty, kovový křemík, fluorit, fosfátové rudy, galium, germanium, hořčík, chrom, indium, kobalt, koksovatelné uhlí, kovy platinové skupiny, magnesit, niob, prvky lehkých vzácných zemin, prvky těžkých vzácných zemin, přírodní grafit a wolfram. [45]

V dokumentu „Surovinová politika České republiky v oblasti nerostných surovin a jejich zdrojů“ jsou uvedeny tyto strategické cíle:

„Podporovat geologický průzkum, průběžné vyhodnocování nerostně surovinového potenciálu a přípravy ložisek k těžbě, včetně výstavby moderních zpracovatelských technologií s vysokou přidanou hodnotou a liniových staveb potřebných k těžbě surovin a jejich přepravě k odběrateli.“

„Podpora vědeckých a výzkumných aktivit v oblasti efektivního využívání nerostných surovin, ložiskové geologie, nových, netradičních či high-tech surovin a nových netradičních užití známých nerostných surovin v rámci relevantních českých vysokých škol, České geologické služby, Geologického ústavu AV ČR. Podpora spolupráce na společných projektech v rámci EU (např. Raw Materials Supply Group, European Innovation Partnership on Raw Materials) či v rámci širší mezinárodní spolupráce při vědeckém

výzkumu využití netradičních nerostných zdrojů (např. IOM, ISA, studijní skupiny pro kovy).“ [45]

- **Surovinová základna ČR**

Surovinová základna je v České republice dnes tvořena několika geologicky studovanými lokalitami a to [46]:

Voltýřov na Milevsku, situované na kontaktu ortorul s granitoidy středočeského plutonu. Obsahuje zlatonosně zrudnění žilného až impregnačního typu 0 kovnatosti 2,3 g/t a častým výskytem arzenopyritu. Celkové zásoby cca 5 t zlata jsou těžitelné povrchoвым způsobem [47]

Mokrsko (západ) - s uvažovaným vytěžením 15 % celkových zásob podpovrchovou těžbou, zásoby jsou tvořeny 2 milióny tun rudniny s průměrným obsahem zlata 2,7 g/t. [46]

Psí hory, ve středočeské metalogenetické oblasti nově definovaný revír, průzkumně ověřovaný v 80. letech 20. století s celkovým potenciálem 131 t zlata. Jeho ložiska žilného a žilníkového charakteru jsou uložena ve vulkanických horninách jílovského pásma [48].

Čelíná, Mokrsko-východ a přilehlé části granitoidů středočeského plutonu (Mokrsko-západ). Průzkumně byla ověřována v úrovni štolového horizontu a jádrovými vrty do hloubky až přes 500 m. Nejvýznamnější z nich, ložisko Mokrsko-západ, tvoří rudní zónu strmého průběhu o délce téměř 500 m a šířce až 200 m o kovnatosti 1,5-2 g/t, těžitelnou povrchoвым způsobem. Směrem do hloubky se obsahy zlata snižují až pod 1 g/t v úrovni - 500 m. Zlato vysoké ryzosti (nad 945/1000) je velmi jemnozrnné, jeho distribuce v ložisku je mimořádně pravidelná. Celkové množství zlata v ověřených zásobách dosahuje až 90 t. Z doprovodných sirníků je nejčastější arzenopyrit, průměrný obsah As v rudnině však nepřesahuje 300 ppm. Technologické výzkumy získatelnosti zlata preferují dynamické kyanidové louhování v tancích s výtěžností až 90 %, flotační metoda s následným louhováním koncentrátu poskytla výtěžnost 60 %. [47]

Nejvýznamnějším ložiskem těženým ve 20. století s celkovou produkcí 5,8 t zlata je ložisko Roudný u Vlašimi. Ložisko obsahuje zrudnění žilného až žilníkového charakteru, vázané na křížení regionálních tektonických zón v krystalinických horninách moldanubika. Od ostatních zlatonosných ložisek se odlišuje vyšším obsahem stříbra-převážně jemnozrnné zlato je přítomné ve formě elektra (s obsahem 32 % Ag). Ze sulfidů je v křemen-karbonátové žilovině nejčastější pyrit a arzenopyrit. Hlavní zrudnění je vyvinuté ve formě šikmo uloženého tektonicky omezeného rudního sloupu o celkové mocnosti 2-20 m, průměrný

obsah zlata v těžené rudě dosáhl 10,5 g/t. Těžba probíhala výběrovým způsobem do hloubky 420 m, Části ložiska s obsahy pod 3-4 g/t zůstaly nedotčené. Ruda byla zpracovávána gravitačním způsobem a kyanidovým louhováním. Na ložisku nejsou evidovány geologické zásoby, zbytkové zásoby po těžbě byly jako prognózní zdroje oceněny na 24,5 t zlata [45]. Jejich ověření si vyžádá vrtný průzkum z povrchu spolu s výzkumem technologie získávání zlata. Ložisko je situováno při západním okraji CHKO Blaník.[47]

Kašperské Hory-žilný typ ložiska s 200 000 t rudniny, obsah Au je v průměru 6 g/t [46]. Leží v šumavské metalogenetické oblasti, nově ověřovaný na přelomu 80. a 90. let vrtným a báňským způsobem. Zlatonosné zrudnění je žilného typu, uložené v pararulách a kvarcitech šumavského moldanubika. Nejvýznamnější rudní pásmo Zlatého potoka, situované v jižní části revíru o celkové délce 4 km a šířce 200-800 m. Zlato převážně vysoké ryzosti je velmi jemnozrnné, provázené nízkým obsahem sulfidů (pyrit, arzenopyrit). Celkové zásoby a prognózní zdroje revíru o objemu 22 000 kt a průměrném obsahu zlata 5,6 g/t činí 123 t zlata. [47] Kašperskohorský revír s rudami zlata a wolframu představuje naše nejvýznamnější rudní ložisko těžitelné podzemním způsobem, s hodnotou kovů cca 150 miliard Kč [45].

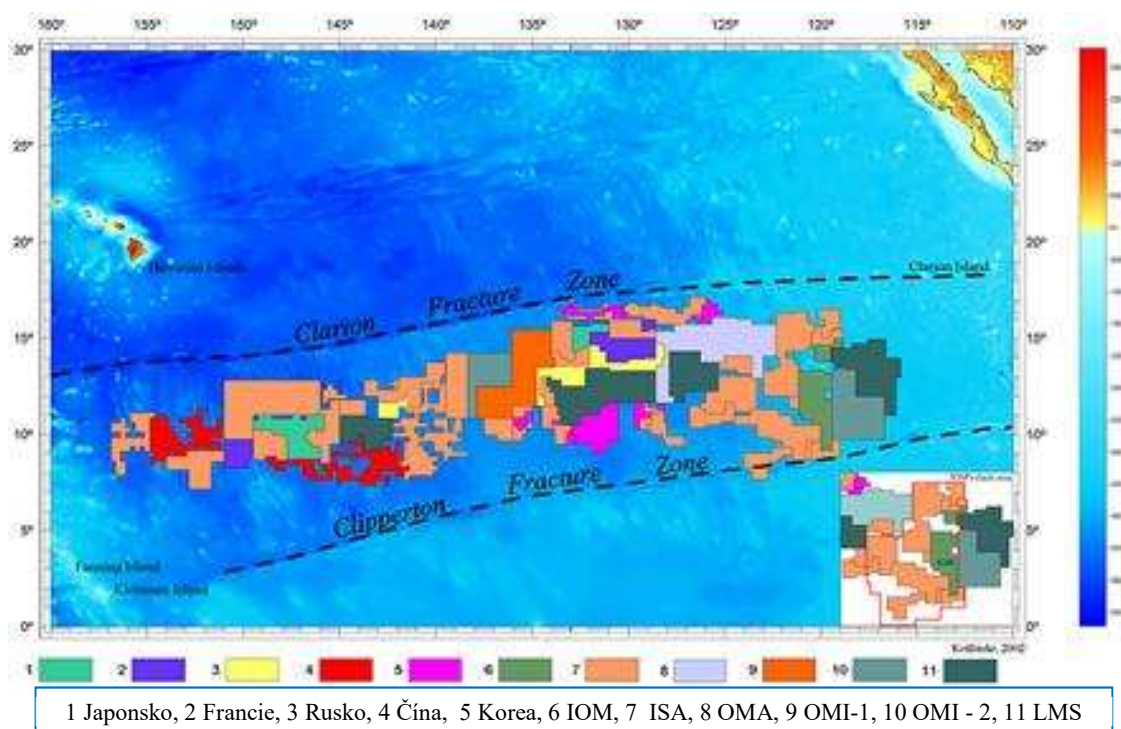
Primární suroviny pro výrobu ušlechtilých kovů se dnes, jak už bylo řečeno, v ČR netěží. Jediným zdrojem zůstávají druhotné suroviny. V oblasti rudních surovin (železných i neželezných kovů) v dohledné budoucnosti prakticky neexistují perspektivy získávat surovinu z vlastních zdrojů, a to z důvodů ekonomicky neefektivní těžby. Těžba chudých domácích zdrojů (Fe, Cu, Pb, Zn, Sn, W, Au, Ag), která byla možná jen s dotací, byla ukončena k 1.1.1994.[46]

• Záměry do budoucna CCZ

Předpokladem pro rozvoj průmyslu je stále rostoucí potřeba kovů. Třebaže stále existují zdroje na pevninách, hledají se alternativy na dnech oceánů. ČR se aktivně angažuje v celosvětovém programu špičkového vědeckého výzkumu možného budoucího využití dalších netradičních zdrojů kovových komodit. Naše republika se podílí na světovém vědeckovýzkumném programu průzkumu hodnocení a využívání polymetalických konkréci nacházejících se na dně Tichého oceánu v oblasti Clarion-Clipperton Zone (CCZ). ČR je členem mezinárodní organizace Interoceanmetal (IOM) společně s Bulharskem, Kubou, Polskem, Ruskou federací a Slovenskem. Tato organizace se věnuje problematice průzkumu oblasti CCZ na vědecko-výzkumné a mezinárodně právní bázi. IOM provádí všechny své

činnosti v souladu se smlouvou mezi IOM a Mezinárodním úřadem pro mořské dno (ISA), který je institucí OSN.[49]

Clarion/Clipperton (CCZ) se nachází v subtropické části severního Pacifiku. Má celkovou rozlohu 9 milionů km² (obr. 2). Tvoří pás východně—západního směru, uvnitř zlomového pásma s odhadovaným množstvím zásob v miliardách tun svým složením unikátní suroviny-polymetalických kongrecí, která nemá ekvivalent na kontinentálních ložiscích. (hlavní kovy jsou železo, mangan, měď, kobalt a nikl; doprovodné kovy zinek, molybden a skupina vzácných zemin-lanthanidy).[50]



Obr. 2: Tektonická zóna Clarion-Clipperton [44]

Těžba minerálů ze dna oceánů, která se v současnosti rozvíjí, představuje významná rizika pro mořské prostředí. Regulace těchto rizik spadá do kompetence ISA. ISA spravuje všechny nerostné suroviny na mezinárodním mořském dně a přijímá nezbytná opatření, aby byla zajištěna účinná ochrana mořského prostředí před škodlivými účinky těžby.[51]

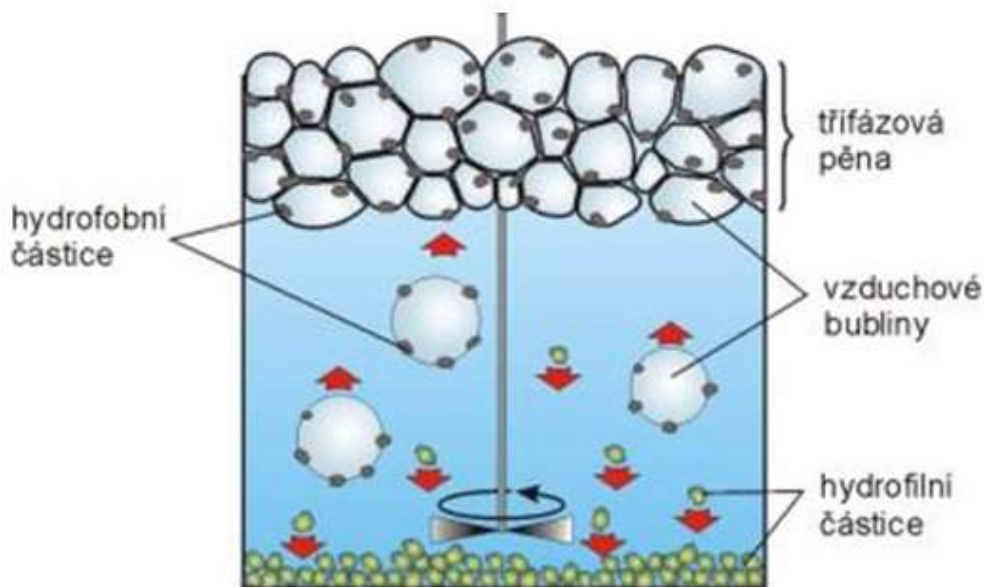
Hlubinná těžba polymetalických uzlů se předpokládá ve dvou nebo více dekadách Komerční dobývání je v současné době nerentabilní kvůli vysoké nákladové a technologické složitosti tohoto procesu. Odborníci odhadují, že ekonomický požadavek na ziskové dobývání činí kolem 1,5 milionu suchých tun konkréti ročně po dobu minimálně dvaceti let. [52]

2.3 Obecný popis teorie flotace rud

První zařízení na pěnovou flotaci si v roce 1892 nechal patentovat E.A. Hockley. Zavedením Flotace v průmyslu na počátku 20. století začala nová epocha v technologii úpravy nerostných surovin. Její užití umožnilo úpravu i velmi chudých a jemně prorostlých polymetalických rudnin. [46]

Flotace patří mezi fyzikálně-chemické metody rozdělování, které využívají rozdílné povrchové vlastnosti minerálů, zejména rozdílné smáčivosti v kapalinách. Flotace je metoda, kterou se velmi účinně upravují jemnozrnné nerostné suroviny. [53]

Největší praktický význam ze všech různých způsobů flotačního rozdělování má v současnosti pěnová flotace. Tento proces je založen na rozdílné smáčivosti hydrofobních a hydrofilních částic. Hydrofobní neboli špatně smáčitelné částice nerostu se spojují s bublinkami vzduchu, které je vynášejí na hladinu, kde tak vzniká vrstva mineralizované flotační pěny. Hydrofilní neboli vodou dobře smáčitelné částice se na bublinkách vzduchu nezachycují a jsou dispergovány ve rmutu. [53]



Obr. 3: Schéma flotačního rozdělování [46]

Výzkumné údaje o vlastnostech rozhraní vytvořené za posledních 100 let tvoří základ současné teorie flotace. Snad nejkomplexnější popis fenoménu flotace v raném stádiu, který se stal základem pro veškerou výzkumnou práci dal Irving Langmuir 1919.[54]

Pro pochopení průběhu flotačního procesu si nutno uvědomit, že flotační jevy probíhají na rozhraní tří fází: tuhé fáze (minerálního zrna), kapalné fáze (vody) a plynné fáze (vzduchu či jiného plynu) [53].

Schopnost minerálu flotovat neboli jeho flotovatelnost není exaktní fyzikální vlastností jako např. měrná hmotnost, které se využívá při gravitačním rozdělování a závisí na mnoha okolnostech. Nejvýznamnější podmínky převládající ve flotačním rmutu, na kterých závisí flotovatelnost minerálu jsou: vlastnosti a charakter minerálních zrn, složení a vlastnosti flotačních činidel ale i konstrukce a technologické zapojení flotačního zařízení. [53]

2.3.1 Složení flotační soustavy

Děje, které charakterizují pěnovou flotaci se uskutečňují na rozhraní tří fází, jež jsou součástí procesu flotace. Jde o tuhou fázi (minerální zrno), kapalnou fázi (voda, resp. vodný roztok) a plynnou fázi (vzduch) Proces flotace je fyzikálně-chemický děj, který je velmi složitý a rozmanitý. Jeho průběh je podmíněn druhem a charakterem flotovaných minerálů, vlastnostmi a složením vody a vlastnostmi flotačních činidel. Pro průběh flotace je také velmi důležitý stupeň provzdušnění flotačního prostředí. [55]

- **Tuhá fáze**

Stavba a vlastnost minerálních zrn jsou v procesu flotace velmi významné. Závisí na nich vzájemné působení minerálních zrn s flotačními přísadami, ale také jejich rozemletelnost. Při mletí se minerály rozpadají podle určitých krystalografických ploch, v nichž je slabší vazba molekulová a silnější atomová. Na způsobu rozrušení krystalické mřížky závisí stupeň nevyváženosti elektrostatických sil atomů, které určují hydrataci minerálního povrchu a tím i jeho flotovatelnost. [56]

- **Kapalná fáze**

Kapalina (tj. voda) je fáze, ve které dochází k oddělení minerálů flotací [54]. Je prostředím, ve kterém dochází k interakci fází a všech složek rmutu. Kapalná fáze se díky svým specifickým vlastnostem aktivně podílí na elementárním aktu flotace. Je proto důležité znát její složení a vlastnosti, které ovlivňují účinnost a selektivitu flotačního

rozduřování.[55] Porozumění tekutin a jejich struktuře je mnohem vyspělejší než u pevných látek. Struktura molekul vody v moderní teorii kapalin se liší od předchozích teorií, které byly založeny na analogii mezi kapalinami a plyny. Moderní teorie přibližuje kapalnou fázi ke krystalickým pevným látkám při teplotách blízkých krystalizační teplotě. Při normální teplotě a tlaku jsou molekuly vody zabaleny v tetraedru. Při různých teplotách se změní struktura vody.[54]

- **Plynná fáze**

Třetí částí flotačního rmutu je vzduch. Jeho stavba je jednodušší, než je tomu u fáze kapalně a pevné. Pro flotaci je však velmi významný, především jeho složky kyslík a oxid uhličitý. Vzduch způsobuje oxidaci minerálního povrchu a spolupůsobí s povrchem a flotačními přísadami.[57] Oxidace minerálního povrchu má přímý vliv na jeho rozpustnost. Bublinky vzduchu, které jsou přiváděny do flotačního rmutu se mají výběrově spojit s hydrofobním povrchem minerálního zrna, které je flotováno. Jakmile dojde k vytvoření jejich pevného kontaktu vynášejí bubliny tyto minerální zrna na hladinu rmutu, kde vzniká mineralizovaná pěna. plyny přiváděné do flotačního prostředí mohou mít ale i funkci speciálních flotačních reagentů např. kyslík, sulfan, oxid siřičitý atd. [55]

2.3.2 Trojfázový kontakt - elementární akt flotace

Elementární akt flotace je proces, při kterém dojde k přichycení jednotlivých zrn na povrchu fázového rozhraní dvou fází, který je nejlépe vysvětlen teorií smáčení. Ta tvrdí, že způsobilost minerálů přichytit se na povrchu rozhraní vzduch-voda obecně plyn-kapalina je závislá na smáčitelnosti povrchu minerálu vodou (kapalinou).[53]

- **Smáčitelnost**

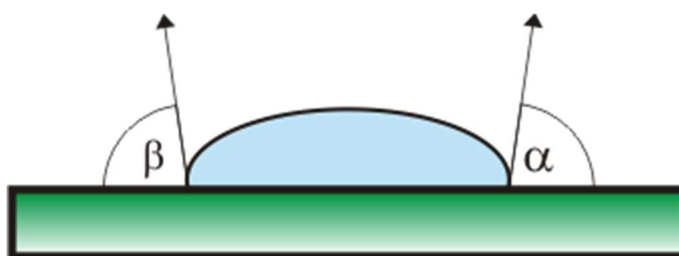
Je to komplex jevů probíhajících na rozhraní flotačních fází. Závisí především na povrchovém napětí kapaliny a na charakteru minerálního povrchu zrna, který je dán volnou povrchovou energií atomových a molekulových vazeb. [56] Smáčitelnost určitých druhů látek nám udává úhel smáčení [55].

Úhel smáčení je úhel, který tvoří povrch minerálu s povrchem vody [57]. Velikost úhlu smáčení zásadně ovlivňuje flotovatelnost minerálů. Aby došlo ke spojení minerální částice s bublinkou vzduchu je vždy potřebná určitá minimální hodnota úhlu smáčení. [53] Čím větší je úhel smáčení, tj. čím více se blíží 180°, tím je plocha minerálu méně smáčitelná [57]. Čím větší smáčitelnost minerální povrch má, tím hůře flotuje.

Naopak u zrn hydrofobních minerálů dochází snadno ke spojení s bublinkami vzduchu a jsou proto dobře flotovatelná. Úhel smáčení je možné u většiny minerálů podstatně zvětšit pomocí flotačních činidel [53].



Obr. 4: Kapka smáčecí kapaliny málo smáčí materiál [58]



Obr. 5: Kapka smáčecí kapaliny více smáčí materiál [58]



Obr. 6: Kapka smáčecí kapaliny hodně smáčí materiál [58]

- **Stabilizovaná pěna**

V procesu flotace je kromě spojení minerální částice s bublinou vzduchu potřebná stabilizovaná flotační pěna, která se na hladině rmutu udrží potřebnou dobu, aniž se rozpadne [55]. Flotační pěna vzniká disperzí plynu v pevné nebo kapalně látce. Mezi jednotlivými bublinkami plynu a kapalinou je tenká vrstva filmu o šířce 10^{-6} mm.

Vlivem sil, které působí na rozhraní fází voda-vzduch zaujímají bublinky nejmenší možný objem. [46] Použití pěničů přesněji jejich adsorpce na rozhraní fází kapalina-plyn umožňuje měnit koalescenční schopnost vzduchových bublin a stupeň jejich disperzity ve flotačním prostředí, rychlost jejich pohybu směrem k hladině rmutu, strukturní a mechanické vlastnosti povrchu bublin a také stabilitu a pevnost vytvořené pěny. [55]

2.3.3 Flotační reagentie a jejich klasifikace

Flotační reagentie, optimální otevření zrna a provzdušnění flotačního rmutu jsou rozhodujícími činiteli v procesu flotace [55]. Optimální nastavení reagentního režimu je důležité pro účinný průběh flotačního procesu [46].

Funkcí flotačních reagentií ve flotačním prostředí je ovlivnění a změna povrchové energie na rozhraní fází tuhá fáze-kapalná, kapalná fáze-plynná. Změna energie na rozhraní fází způsobuje změnu podmínek flotovatelnosti jednotlivých minerálů, které se flotační úpravou mají navzájem oddělit. Další změnou je také stabilita tvořící se mineralizované pěny a velikost a počet bublin vzduchu. [55]

Flotační reagentie jsou látky organické nebo anorganické, sloučeniny nebo látky jednoduché, ve stavu kapalném i krystalickém [55]. Některé flotační reagentie jsou ve vodě velmi dobře rozpustné (polární reagentie) jiné se naopak rozpouštějí velmi slabě (nepolární reagentie) a vytváří koloidní roztoky, emulze a jemné kapičky [46]. Při rozpouštění polárních činidel ve vodě dochází k jejich štěpení na ionty. Jsou to tedy chemicky aktivní látky. Mezi polární činidla patří elektrolyty. Nepolární činidla se ve vodě neštěpí na ionty. Jejich chemická aktivita je nízká. Mezi nepolární činidla patří např. alifatické uhlovodíky. Činidla heteropolární jsou tvořeny molekulami, které obsahují polární i nepolární část. Polární části molekuly jsou často tvořeny skupinami -OH, -COOH, -NH₂, -SO₂OH apod. Nepolární částí je uhlovodíkový zbytek molekuly. [53]

Při volbě flotačních reagentií jsou důležitými parametry jejich vysoká selektivita, nízká cena, dobrá dostupnost, nízká toxicita, stálost při skladování, absence nepříjemného zápachu atd [46].

- **Klasifikace flotačních reagentií**

Flotační reagentie jsou klasifikovány podle jejich funkce ve flotačním procesu do těchto skupin [55]:

1) Flotační reagentie ovlivňující fázové rozhraní tuhá látka - kapalina [55]

a) Sběrače jsou organické látky s jednou polární skupinou, které se adsorbují na rozhraní fází tuhé a kapalné a na povrchu minerálů tak vytvářejí hydrofobní povlak [59]. Smyslem jejich použití je zvětšení hydrofobnosti povrchu minerálních zrn, které umožňuje pevné spojení povrchu minerálu a bubliny vzduchu, což je základní podmínka flotace [55].

b) Řídící flotační reagenty jsou org. nebo anorg. látky, podporující nebo bránící adsorpci sběrače na povrchu minerálních zrn, čímž dochází ke zvětšení nebo zabránění flotovatelnosti určité skupiny minerálních zrn. Řídící reagenty zamezí jemným a velmi jemným minerálním zrnům, aby se shlukovaly.[55]

c) Potlačující reagenty rozdělujeme na organické a anorganické. Organické potlačující přísady jsou hydrofilní koloidy mající dvě polární skupiny, z nichž jedna se adsorbuje na povrchu nerostu, který má být potlačen, zatímco druhá je náchylná k hydrataci. Anorganické potlačující přísady jsou elektrolyty, které na povrchu potlačovaných minerálů vytvářejí hydrofilní povlak a tím znemožňují sběračům jejich adsorpci. [59]

d) Oživující reagenty - jsou to anorganické látky napomáhající adsorpci sběrače na povrch minerálních zrn, které mají flotovat. Používají se i k oživení flotovatelnosti minerálních zrn dříve potlačených v určitém stádiu flotace. [55]

e) Modifikující reagenty jsou látky, které upravují koncentraci vodíkových iontů ve rmutu [59], čímž mění zásaditost nebo kyselost kapalné fáze [37]. Zamezují shlukování jemných kalových částic ve rmutu, které je pro průběh flotace nežádoucí. Znemožněním splývání vzduchových bublinek zlepšují provzdušnění flotačního rmutu. [59]

2) Flotační reagenty ovlivňující fázové rozhraní kapalina-plyn (pěniče)

Pěniče jsou organické heterogenní sloučeniny, které jsou povrchově aktivní a zmenšují napětí na povrchu rozhraní kapalně a plynné fáze. „Pomáhají dispergaci vzduchu na malé bubliny“. Znemožňují slévání malých bublin a zvyšují stabilitu a nosnost flotační pěny. [55]

2.3.4 Flotační sběrače a jejich klasifikace

Flotační sběrače jsou činidla povrchově aktivní, působící na rozhraní tuhé a kapalně fáze [53]. Základní úlohou sběračů je zmenšovat smáčitelnost minerálního povrchu [56].

Sběrače můžeme definovat jako heteropolární organické chemické látky, ve kterých je molekulární struktura rozdělena na nepolární a polární skupinu. Nepolární část molekuly sběrače je uhlovodíkový radikál, který nereaguje s vodou a je proto odpuzující vodu. Naopak polární část s vodou reagovat může. V procesu adsorpce kolektoru na minerálním povrchu je nepolární skupina kolektoru orientována na vodní fázi a polární část směrem k minerálnímu povrchu. Díky této orientaci je minerální povrch vodoodpudivý (hydrofobní). Jako sběrače mohou být použity také některé nepolární látky (uhlovodíkové kapaliny). [54]

Na minerální povrch se sběrače vážou fyzikální adsorpcí, chemisorpcí nebo chemickou reakcí, která zasahuje hlouběji do krystalické struktury [53].

Fyzikální adsorpce je způsob navázání sběračů na minerální povrch působením relativně slabých molekulárních sil (Van der Waalsovy), které působí mezi molekulou činidla a povrchem nerostu, který je nepolární nebo slabě polární [53].

Dalším způsobem je chemisorpce, což je chemická reakce mezi sběračem a minerálem. Chemisorpce probíhá pouze v povrchové vrstvě nerostu. Rychlost sorpce sběrače na minerální povrch je podstatně vyšší než u fyzikální adsorpce a tato vazba je také pevnější. [53] Míra chemisorpce se zvyšuje se zvyšující se teplotou flotačního prostředí. U fyzikální adsorpce je tomu naopak.[46] Chemisorpce se využívá při flotaci sulfidických rud barevných kovů [53].

Chemická reakce je způsob, který se vyznačuje tím, že ionty sběrače a ionty kovu spolu přímo reagují hluboko v krystalické mřížce nerostu. Vzniká tak polymolekulární pokrytí minerálního zrna nově vzniklou hydrofobní chemickou sloučeninou. Tento způsob lze použít u nerostů barevných kovů, které jsou silně povrchově oxidované. Tato vazba je velmi pevná.[53]

Sběrače nejsou na povrchu minerálních částic rozloženy souvisle. Jejich největší koncentrace je na aktivních centrech, což jsou především hrany, rohy nebo různé poruchy krystalické mřížky. rozloženy souvisle. Flotační sběrače rozdělujeme na ionogenní a neionogenní. [53]

- **Ionogenní sběrače**

Ionogenní sběrače dále rozdělujeme na anionaktivní, kationaktivní a amfoterní podle náboje aktivního iontu [53]. Aniontové kolektory jsou skupina, která se nejvíce používá ve flotaci. Tyto kolektory jsou dále rozděleny na základě struktury solidofilní skupiny na oxhydroxylové kolektory a sulhydroxylové kolektory. [54]

Sulhydroxylové kolektory se nazývají thiohy. Jsou to sloučeniny obsahující skupinu - H v kombinaci s organickým zbytkem.[54] Mezi sulhydrilové sběrače patří především xantogenany a alkyl-arylditiofosfáty [55].

V praxi jsou xantogenany nazývány xantáty [56]. Xantogenany mají podobu nažloutlé krystalické látky, která je charakteristická svým specifickým zápachem [53]. Na vzduchu se xantogenany velmi rychle rozkládají, což zvyšuje nároky na jejich uskladňování [56]. Na povrchu minerálního zrna se fixují chemisorpcí. S kationtem

minerálů vytvářejí na povrchu minerálních zrn novou sloučeninu, která má nižší součin rozpustnosti. Při jejich oxidaci vznikají dixantogenany, což jsou neionogenní olejovité látky, které mohou být využity jako doplňkové sběrače při flotaci samorodých kovů. (Cu,Ag,Au) Pro flotační praxi jsou významné tyto xantogenany: etylxantogenan draselný, propylxantogenan draselný, butylxantogenan draselný, amylxantogenan draselný. [53]

Větší využití mají v praxi draselné xantogenany než sodné. Důvodem je rychlejší rozklad sodných xantogenanů a také větší stálost draselných xantogenanů. Xantogenany se velmi dobře rozpouštějí což umožňuje jejich velmi dobré dávkování, rozdělení a dispergace v celém objemu flotačního prostředí. [80] Průmyslová výroba xantogenanů je založena na reakci sirouhlíku, hydroxidu draselného nebo sodného a příslušného alkoholu podle chemické rovnice. $\text{CS}_2 + \text{KOH} + \text{ROH} \rightarrow \text{ROCSSK} + \text{H}_2\text{O}$ [46].

Další skupinou anionaktivních sběračů jsou, jak již bylo zmíněno sběrače sulfothiofosforečnanů, které nazýváme aerofloaty [55]. Mezi aerofloaty patří alkylditiofosfáty a arylditiofosfáty, což jsou soli kyseliny ditiofosforečné [53]. Složení aerofloatů je analogické složení xantogenanů s tím rozdílem že čtyřmocný uhlík v thioskupině je nahrazen pětimocným fosforem. Jsou selektivnější než xantogenany a mají také větší zpěňovací účinky. Průmyslově se vyrábějí syntézou alkoholu nebo fenolu se sulfidem fosforečným. [55]

Sulfhydrylové sběrače se používají se při flotaci sulfidických minerálů, ryzích železných a ušlechtilých kovů, karbonátů a sulfátů mědi a olova, silikáty mědi po sulfidaci povrchu [55].

V roce 2018 studovali Tatiana Matveeva a kolektiv adsorpční charakteristiky kombinovaného sulfhydrylového kolektoru na chalkopyrit a arsenopyrit při flotaci komplexních zlatých rud. Při této flotaci byla použita nová komplexní sběrná reagentie DEDTCc, která byla vyvinuta v IPKON RAS. [60]

Činidlo DEDTCc je kombinace, která obsahuje kromě iontové formy hlavní složky-Diethyldithiokarbamátu = DEDTC také neionogenní thioester kyseliny dithiokarbamové = OPDTC [61].

Mechanismus adsorpce složek kombinovaného sběrače na povrchu chalkopyritu a arsenopyritu byl identifikován tak, že vytvořil charakteristický molekulární tvar adsorbovaných kolektorových konvexních novotvarů a slinutého chemicky adsorbovaného filmu reaktantu, který byl pevně ukotven na povrchu. Ve flotaci komplexních zlatonosných

rud působil na chalkopyrit a arsenopyrit jako selektivní sběrač sulfidových minerálů obsahujících Au. Měření adsorpční vrstvy kombinovaného diethyl-dithiokarbamatu na povrchu sulfidických minerálů na několika místech ukázalo, že stupeň průtoku činidla DEDTCc povrchem arsenopyritu je 3krát nižší, než je tomu u chalkopyritu, což může zajistit přednostní flotaci chalkopyritu do koncentráту. [62]

Další skupinou anionaktivních sběračů jsou oxhydriové kolektory. Jedná se o největší skupinu aniontových sběračů, avšak jen omezený počet těchto činidel nachází uplatnění v průmyslové praxi. [54] Jsou to organické kyseliny a jejich mýdla dále pak alkylsulfáty a alkylsulfonáty [55].

Vyšší mastné kyseliny neboli karboxylové kyseliny a jejich soli (mýdla). Např. kyselina olejová nebo olejan sodný našly v praxi využití jako velmi účinné sběrače barytu, fluoritu, hematitu, křemene, magnezitu některých dalších nesulfidických minerálů. Kromě sběracích účinků mají také velmi silné zpěňovací účinky. Jsou však méně selektivní. [53]

Další skupinou zaujímající podobné postavení jako karboxylové kyseliny je skupina alkylsulfonátů a alkylsulfátů, které jsou chemicky odvozené od kyseliny siřičité a sírové. [53] Jsou to sloučeniny, které obsahují uhlovodíkový radikál a zbytek kyseliny sírové. Jsou odvozené od silných kyselin alkylsírové a alkylsulfonové, což má za následek jejich malou hydrolyzaci ve vodě, což umožňuje jejich využití ve flotaci v kyselém prostředí. Alkylsulfáty mají také emulgační účinky. Alkylsulfonáty mají také pěnotvorné účinky.[55]

Oxhydriové sběrače se používají při flotaci uhličitánových minerálů, barytu, fluoritu, fosfátů, oxidů železa, rutilu, zirkónu a ilmenitu [55].

Kationaktivní sběrače jsou flotační činidla jejichž účinnou hydrofobizující složkou je kation [53] jsou skupinou ionogenních sběračů do které patří amíny a jejich soli dále organické amóniové sloučeniny, organické sloučeniny síry, arzeny, a fosforu.

Amfoterní sběrače jsou činidla, která se při své disociaci štěpí na účinný hydrofobizující anion a kation. To umožňuje větší stupeň pokrytí minerálního povrchu hydrofobizující vrstvou. Jsou však citlivé na pH rmutu a nejsou příliš chemicky stabilní.[53] Příkladem amfoterního sběrače je např. kyselina cetyloaminooctová. Tyto látky mají velmi vysokou cenu, a proto se ve flotační praxi příliš nepoužívají.[46]

Mnohé z ionogenních sběračů jsou organické sloučeniny, které mají heteropolární strukturu molekuly. Polární část molekuly zajišťuje sorpci sběrače na povrchu minerálního

zrna, zatímco nepolární část, kterou tvoří uhlovodíkový radikál zajišťuje potřebnou hydrofobizaci minerálního povrchu.[53]

• Neionogenní sběrače

Neionogenní sběrače mají využití ve flotaci minerálů, které jsou přirozeně flotovatelné [53]. Jedná se o nepolární kapalné uhlovodíky [55]. V některých případech se dávkuje jako doplňkové sběrače při použití ionogenních sběračů [80]. Zesilují jejich flotační účinek [55]. Tyto sběrače jsou na bázi ropných a dehtových produktů [53]. Do této skupiny patří např. petrolej, oxidovaný petrolej, mazací oleje, transformátorový olej, produkty zpracování ropy, dřeva, uhlí atd. Tyto činidla se používají při flotaci grafitu, černého uhlí, síry, molybdenitu a sideritu. [55]

Spotřeba flotačních sběračů se měří desítkami až stovkami gramů na 1 tunu upravované suroviny. Konkrétní dávkování se vždy určuje experimentálně. Závisí na složení a vlastnostech suroviny na hustotě rmutu, na velikosti částic, na pH a teplotě rmutu a na dalších činitelích. [53]

2.3.5 Flotační pěniče

Flotační pěniče jsou v procesu rozduřování velmi důležité. Ve flotační praxi našly jako pěniče největší uplatnění povrchově aktivní látky, které jsou heteropolární. Znamená to, že mají polární skupinu a nepolární skupinu. Takovéto látky jsou schopny adsorpce na rozhraní fází vody a vzduchu. Svou polární skupinou se orientují k vodě a nepolární skupinou do vzduchu. Mezi polární skupiny pěnicích přísad patří např.: -OH, =C=O, -COOH, -NH₂, -OSO₃, -SO₂OH a další. Nepolární skupinou je uhlovodíkový radikál. [3] Molekuly pěniče většinou mají pouze jeden radikál a jednu polární skupinu. [46]

Pěniče stejně jako sběrače mohou být látky anionaktivní, kationaktivní a neionogenní [53]. Jejich smyslem je snížení napětí na povrchu rozhraní fází kapalné a plynné. Způsobují větší rozptýlení vzduchových bublin ve flotačním rmutu. [55] Budou-li bublinky vzduchu přiváděny do čisté vody nedojde k vytvoření stabilní pěny. Bublínky se totiž na povrchu hladiny budou rozpadat. Stabilizovaná pěna z relativně malých vzduchových bublin vzniká právě díky schopnosti heteropolárních látek orientovat svou polární skupinu do prostředí odpovídající polarity, tj. do vody a nepolární skupinu do plynné fáze. Stabilita pěny je umožněna přítomností jemných minerálních částic. Třífázová flotační pěna má daleko větší

stabilitu než dvoufázová. Naopak příliš velká stabilita flotační pěny také není ideální z důvodu obtížnějšího odvodnění flotačních koncentrátů.[53]

Největší praktické využití mají pěniče tvořené hydroxylovou skupinou (-OH), která nedisociuje, ani nereaguje s kationty minerálního povrchu zrn. Pěniče, které jsou tvořeny polární karboxylovou skupinou (-COOH) reagují s kationty povrchu zrn za vzniku těžkorozpustných sloučenin a fungují tak částečně i jako sběrač.[46]

Množství pěničů spotřebovaných při flotaci může být různé, ale řádově je spotřeba podobná spotřebě sběračů, tj. desítky až stovky gramů na tunu flotovaného materiálu [53].

V testech, které prováděl Perez a kolektiv (1996) šlo o využití náhrady běžně používaného borovicového oleje pyrolýzním olejem rozpuštěným v NaOH. Vzniklý alkalický roztok byl použit jako pěnič při flotaci měděných rud. Výsledky testů ukázaly, že při použití upraveného pyrolýzního oleje bylo třeba více činidla a výnosy byly mírně sníženy, avšak došlo k velmi výraznému snížení nákladů. Náhrada byla šestkrát levnější. [63]

2.3.6 Řídící přísady a jejich klasifikace

Řídící přísady mají největší význam v procesu tzv. selektivní flotace, jejímž výsledkem je získání oddělených koncentrátů několika užitkových složek. Rozdělujeme je do několika skupin [53]:

- a) Činidla potlačující = depresory
- b) Činidla oživující = aktivátory
- c) Činidla modifikující
- d) Jiné řídící přísady = emulgátory, flokulační přísady apod.

a) Depresory

Depresory nacházejí největší uplatnění při flotaci polymetalických rud, kde se používají k potlačení flotačních vlastností složek, které nemají být v daném stádiu flotovány [56]. Např. dichroman draselný se běžně používá k potlačení galenitu při separaci hromadného koncentráту Cu-Pb.[64].

Depresory slouží k dosažení maximální selektivity procesu flotačního oddělování minerálů s podobnými nebo blízkými vlastnostmi [55].

Jako depresorů je používáno různých látek: zásady, kyanidy, sulfát zinečnatý, sulfid sodný, kyselina sírová a její soli, chroman a dichroman draselný, křemičitan sodný,

manganistan draselný, fosforečnany, organické koloidy, organické vysokomolekulární látky a jiné sloučeniny.[55]

Dávkování depresorů je většinou vyšší, než je tomu u sběračů. Spotřebují se jich stovky gramů na tunu flotovaného materiálu.[53]

Základní mechanismy působení depresorů ve flotaci jsou čtyři.[55] Jedním z mechanismů je ten, že depresor rozpustí sloučeniny sběrače, které jsou na povrchu zrna a zabrání jeho další adsorpci na povrchu zrna. Takto působí především kyanidy. [46]

Druhým mechanismem je, že ionty depresoru vytlačí ionty sběrače. Ionty depresoru vytvoří v interakci s ionty minerálního povrchu hydrofilní, těžce rozpustnou sloučeninu. Takto působí např. anionty hydroxylové a sulfidové, které konkurují iontům xantogenanů. [55]

Hydrofilnost povrchu zrna se dá zvýšit také bez vytlačování sběrače. Tento mechanismus je založen na faktu, že minerální povrch je nerovnorodý, a proto je rozmístění sběrače na jeho povrchu nerovnoměrné. Plošky, na kterých se sběrač neadsorboval jsou místa k adsorpci depresoru. Jeho adsorpcí na těchto ploškách se podstatně zvýší stupeň hydrofilnosti povrchu minerálu. Takto se používají chromany a fosforečnany. [46]

Posledním způsobem je, že na minerální povrch se naadsorbují hydrofilní anorganické nebo organické koloidy. Částičky, které mají vysoký stupeň disperzity a koloidy jsou podstatně větší než ionty nebo molekuly sběrače. Při jejich adsorpci na volných ploškách povrchu zrna vyruší hydrofobní účinek sběrače. Minerál se tak stává neflotovatelným. Na tomto principu funguje vodní sklo a vysokomolekulové organické látky.[55]

Nejvhodnější potlačující činidla při flotaci sulfidických rud platinových kovů v JAR hledal ve svém výzkumu Bulatovic. Upravovaná ruda obsahovala minerály s vysokou flotovatelností (hlinitokřemičitany, chlority a mastek). Běžně používaná činidla se proto v jeho výzkumu ukázala být neefektivní, neboť nepotlačovala pouze hlušínové podíly, ale také sulfidy. Provedené testy prokázaly, že nejvhodnější z testovaných depresorů byly upravené guarové polymery a nízkomolekulární akrylové polymery.[54]

b) Aktivátory

Aktivátory jsou velmi důležité při selektivní flotaci, kde se používají s potlačujícími přísadami [56]. Běžně se používají např. k obnovení flotovatelnosti sfaleritu, který byl dříve potlačen kyanidy. Jako oživující činidlo bývají aplikovány měďnaté soli, nejčastěji síran

měďnatý.[64] Ionty zinku v krystalické mřížce sfaleritu jsou nahrazeny ionty mědi, které umožňují lepší chemisorpci anionaktivního sběrače [53].

V procesu aktivace hraje důležitou roli tzv. „sulfidace“ kdy sulfid sodný v nižší koncentraci chemicky mění oxidovaný povrch minerálu na sulfidický [53].

Jedním z dalších způsobů aktivace je použití anorganických elektrolytů, resp. vícemocných iontů, které mění povrchový náboj minerálních částic, čímž usnadňují elektrostatickou sorpci sběrače. V případě aktivátorů jde většinou o elektrolyty, jež jsou dobře rozpustné ve vodě. Účinkují tak, že mění chemické složení povrchu minerálního zrna čímž umožňují interakci minerálu se sběračem. Změna chemizmu minerálního povrchu snižuje jeho schopnost hydratace a zvyšuje množství naadsorbovaného sběrače čímž se daný minerál stává lépe flotovatelným. [53]

Povrch minerálních zrn se aktivuje těmito procesy [53]:

Aktivátor chemicky čistí povrch minerálního zrna tak, že ho zbavuje vrstviček sloučeniny, která brání jeho flotovatelnosti. Tímto chemickým vyčištěním dojde k obnažení stavebních prvků strukturní mřížky minerálního povrchu, které mohou reagovat s ionty či molekulami sběrače. Tímto způsobem aktivují povrch minerálního zrna kyseliny. Např. pro oživení flotovatelnosti pyritu z oxidovaných rud se používá kyselina sírová. Povrchy sulfidů železa, které byly silně oxidovány jsou potáhnuté silnou vrstvou produktů oxidace, která je vysoce hydrofilní. Takto oxidovaný povrch není vodivý ani iontově ani elektronově. Důsledkem toho je, že se xantogenany na povrch minerálů neadsorbují, dokud jsou tyto povrchy pokryty produkty oxidace. Aplikací kyseliny dochází k rozpouštění hydrofilních oxidických vrstev. Takto chemicky vyčištěný obnovený sulfidický povrch je již schopen naadsorbovat xantogenan a stát se tak flotovatelným. Kyselinou šťavelovou se takto odstraňují povlaky limonitu a obnovují se jí povrchy zrn ilmenitu, korundu, fluoritu, kassiteritu, wolframitu a dalších minerálů vzácných kovů. [53]

Stejný aktivující účinek způsobený rozpouštěním mají také zásady a komplexotvorné sloučeniny (kyanidy, fosfáty, fluority a jiné) V povrchové vrstvě strukturní mřížky minerálů dojde k chemisorpci iontů aktivátoru, na které se pak naadsorbují sběrače. Tímto způsobem se aktivuje flotovatelnost silikátových minerálů, použitím solí kovů alkalických zemin a těžkých kovů např. aktivace sfaleritu solemi mědi. Soli těžkých kovů jsou velmi důležité pro selektivní flotaci sulfidických minerálů sulfhydrilovými sběrači.[55]

Dalším způsobem aktivace minerálního povrchu je heterogenní chemická reakce. Při ní vzniká povrchová vrstva sloučeniny, která umožňuje interakci minerálního zrna a sběrače. [55] Typickým aktivátorem toho typu aktivace je sulfid sodný, který je nerozpustný ve vodě. Na povrchu nesulfidických minerálů mědi, olova a zinku jakými jsou malachit, azurit, cerusit nebo chryzokol vyváří sulfidový povlak, na kterém se adsorbuje sběrač. [56]

Jako příklady sulfidátorů lze uvést tyto činidla: sulfid sodný, hydrogensulfid sodný, sulfid draselný, hydrogensulfid draselný, sulfid amonný, hydrogensulfid amonný dále pak sulfidy barnatý a vápenatý. Nejpoužívanější je sulfid sodný z důvodu jeho nízké ceny. [55] Sulfidizaci povrchu uhličitanu zjednodušeně vyjadřuje následující rovnice: $\text{PbCO}_3 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{PbS}$ [46].

Xian Xie a kol. se zabývali aktivací částic sfaleritu amoniakálním roztokem mědi (ACS). Výzkum byl prováděn na jediném sfaleritovém minerálu s velikostí částic 38 μm – 78 μm . Jako vhodný aktivátor při flotaci zinku se obvykle používá síran měďnatý. [65] Studie byla inspirována nedávnou aplikací amoniakální mědi (ACS) na aktivaci marmatitu místo obvyklého síranu měďnatého, chloridu amonného a dusičnanu olovnatého. ACS měl lepší aktivační účinek. [66] ACS byl komerčně využíván v Dulong Mine v provincii Yunnan v jižní části Číny [67].

Na základě podobných povrchových vlastností mezi marmatitem a sfaleritem bylo usouzeno, že by ACS mohl být vhodným aktivátorem při selektivní flotaci sfaleritu. Provedený mikroflotační test ukázal, že sfalerit může být efektivně aktivován ACS v prostředí o pH 6 až 9, což byl lepší výsledek než při použití síranu měďnatého. [65]

c) Modifikující činidla

Jsou to činidla ovlivňující koncentraci vodíkových iontů ve rmutu, tj. hodnotu pH. Mezi modifikující činidla jsou řazeny kyseliny zásady a také některé anorganické soli, které podléhají hydrolýze. Mezi nejčastěji používaná modifikující činidla patří např. hydroxid sodný, hydroxid vápenatý, uhličitan sodný, kyselina sírová, kyselina chlorovodíková. [53]

d) Jiné řídící přísady

Do této skupiny patří emulgátory, koagulační činidla a flokulační činidla. Chemické látky zvané emulgátory umožňují tvorbu relativně stabilní emulze flotačních činidel, které jsou špatně rozpustné ve vodě. [53]

V praxi se značně uplatňují činidla koagulační. Jsou to anorganické elektrolyty, které vybíjejí náboje jemných částic a tím umožňují jejich shlukování ve větší agregáty. Ty již negativně neovlivňují flotaci částic optimální flotační zrnitosti.[53]

Původní využití flokulantů a anorganických koagulantů spočívalo v urychlení a zvýšení intenzity odvodňování uhelných a rudních suspenzí. Později se začaly využívat v selektivní flotaci jemných až ultrajemných disperzních minerálů.[55]

Flokulační činidla jsou vysokomolekulární organické polyelektrolyty. Tyto látky zvyšují efekt shlukování kalových částic, které jsou velmi jemné a flotaci škodlivé.[53]

2.3.7 Flotace polymetalických rud

Kovové materiály jako jsou měď, olovo a zinek jsou velice důležité a jsou široce používány v různých oblastech průmyslu [37]. Tyto kovy se vyskytují převážně ve formě sulfidů [56].

Mezi základní sulfidické minerály polymetalických rud patří galenit, chalkopyrit, a jiné Cu minerály, sfalerit, pyrit a sulfidy dalších kovů [55]. Obecně platí, že obsah minerálů mědi je v těchto rudách nízký, zatímco obsahy galenitu a sfaleritu jsou vysoké [64]. V polymetalických rudách jsou často přítomné stříbro a zlato, které jsou vázané nebo velmi jemně vtroušené s pyritem, chalkopyritem, galenitem a v ojedinělých případech také se sfaleritem [55]. Jednotlivé minerály těchto rud jsou navzájem velmi jemně prorostlé a mají podobnou flotovatelnost. Z toho důvodu je jejich separace složitým procesem.[1] Hrubým mletím se uvolňují sulfidy od doprovodných hornin. Rudy mají po hrubém pomletí zrnitost do 45-55 % nad 0.074 mm.[55] Jednotlivé sulfidy se od sebe vzájemně oddělují až po jemném mletí na zrnitost 90-100 % pod 0.074 mm [68]. Z toho důvodu je výhodnější použít flotační schéma kolektivní nebo kolektivně-selektivní flotace polymetalických rud. Tyto metody mají řadu technologických a technicko-ekonomických předností před selektivní metodou flotace. [55] Selektivní flotace ve třech krocích byla rannou praxí na Cu-Pb-Zn rudách. V současnosti je tato metoda používána jen velmi zřídka.[54]

Získání kvalitních koncentrátů mědi, olova, zinku a pyritu je hlavním cílem flotace polymetalických rud. Důraz je přitom kladen na maximální možný stupeň výtěžnosti příslušného kovu do příslušného koncentráту. Příměsi kovů v koncentrátech jiných kovů jsou škodlivé a nežádoucí. Kvalita daného koncentráту je tedy určována obsahem škodlivin a obsahem hlavního kovu koncentráту, jak znázorňuje tabulka č.1. [55]

Tab. 1: Obsah kovů v koncentrátech polymetalických rud [55] - Přepřacováno podle S. Kmet'

Druh koncentrátu	Koncentrát výborné jakosti	Koncentrát přípustné jakost
Olověný	Ne méně než 70 % Pb Ne více než 2.5 % Zn Ne více než 1.5 % Cu	Ne méně než 30 % Pb Ne více než 12 % Zn Ne více než 4 % Cu
Zinkový	Ne méně než 53 % Zn Ne více než 7 % Fe	Ne méně než 40 % Zn Ne více než 16 % Fe
Měděný	Ne méně než 20 % Cu Ne více než 7 % Pb Ne více než 6 % Zn	Ne méně než 11 % Cu Ne více než 19 % Pb Ne více než 19 % Zn

Tabulka je sestavená z údajů, které charakterizují výsledky světových flotačních úpraven polymetalických rud. Uvedené hodnoty mají informativní charakter [55].

Sběrače nejčastěji používané při flotaci polymetalických rud jsou xantogénany, dixantogénany a thiokarbamáty. Často používaná je směs xantogénanů s různou délkou radikálu a kombinace dvou a více pěničů.[55]

Jak již bylo zmíněno výše při flotaci polymetalických rud se používá několik základních flotačních metod. Jsou to tyto [54]:

- a) Kolektivní flotace
- b) Selektivní flotace
- c) Částečná selektivní flotace

a) Kolektivní flotace

V kolektivní flotaci se flotují všechny sulfidové minerály současně a poté se separuje objem koncentrátu. Tento proces je vhodný pro ošetření sulfidové rudy nízké kvality, ve které je mnoho jemně prorostlých minerálů.[1]

b) Selektivní metoda flotace

Tato flotační metoda se používá v případech, pokud jsou zřetelné rozdíly ve flotovatelnosti jednotlivých minerálů. Minerály jsou odděleny flotací v pořadí jejich flotovatelnosti od těch s vysokou flotovatelností po ty s nízkou.[1] Odpad z jedné flotace je podáním do další flotace. Využití této metody je vhodné v případě, že se v rudě mohou jednotlivé složky účinně potlačit a později opět aktivovat.[56] Některé případy však ukazují,

že i selektivní flotace pro získání mědi a následná kolektivní flotace olova a zinku může také fungovat dobře [1].

Na postupnou selektivní flotaci reagují dobře polymetalické rudy obsahující vzácné kovy. U Selektivní metody flotace je jednodušší separace a větší selektivita drahých kovů. Selektivní flotace se preferuje také u rud obsahujících předem aktivovaný sfalerit.[54]

Schémat čínidel, které se používají při selektivní flotaci Cu, Pb a Zn se významně liší od schémat používaných při jejich kolektivní flotaci. Výběr schématu čínidel závisí tedy na volbě metody flotace, ale hlavně také na původu rudy a její mineralogii.[54]

Mezi hlavní kombinace flotačních čínidel v selektivní flotaci patří tyto [54]:

- Bisulfidová metoda
- Metoda škrob/vápno
- Metoda uhličitan sodný/SO₂ nebo vápno/SO₂

Při bisulfidové metodě je hlavním potlačujícím činidlem při selektivní flotaci během flotace mědi je bisulfid sodný (Na₂S₂O₅). Ten se přidává již do procesu mletí, a to buď v kombinaci se ZnSO₄ nebo samostatně. Měď se potom flotuje za použití dithiofosfátu, dithiokarbamátu, ethylxanthatu nebo kombinací xanthatu a ditiofosfátu jako sběračů. Spotřeba Na₂S₂O₅ se výrazně liší a pohybuje se od 2000 do 5000 g/t. [2]

Použití Na₂S₂O₅ v měděném flotačním okruhu má některé výhody v následné flotaci olova. Některé z těchto výhod jsou popsány následovně [54]:

Olovo se opětovně aktivuje mnohem jednodušeji než při použití škrobu. Při zvýšení pH dochází k jeho opětovné aktivaci bez přidání jakéhokoliv modifikujícího činidla.[54]

Je snížena spotřeba kyanidu, jelikož Na₂S₂O₅ si zachovává svůj potlačující účinek na sfalerit i během flotace olova.[54]

Metoda uhličitan sodný/SO₂ je obvykle doprovázena provzdušňováním s kolektorem pro flotaci mědi. Ruda se rozele s uhličitanem sodným a následně se upraví působením oxidu siřičitého SO₂ na hodnotu pH mezi 4,5 a 6,0. Hodnota pH je důležitá pro udržení dobře selektivity mezi mědí a olovem. Upravená surovina se pak přenesení do aeratoru, kde se přidává sběrač. Výběr sběrače závisí na zvoleném pH flotace a povaze rud. Flotace olova a zinku se provádí stejným způsobem jako při použití Na₂S₂O₅. [54]

Metoda vápno/škrob/SO₂ se používá při zpracování rud, které obsahují významné množství drahých kovů, konkrétně stříbrných minerálů ve formě sulfosalů a rud, kde je předběžně aktivován sfalerit. Ruda se rozele s vápnem a škrobem na pH 10.5 až 11.2.

Následně se pH upravuje na 5.5 až 4.5. Doba kondicionování je nastavena tak, aby bylo dosaženo stabilního pH pro flotaci mědi. Sběrače používané k flotaci mědi touto metodou jsou ethyldithiokarbamát a dithiofosfáty. Použití xanthátu není v této metodě vhodné. Při této metodě je velmi důležité úspěšné potlačení olova během flotace mědi.[54] Úspěšné potlačení olova závisí na typu použitého škrobu. Výzkumné práce prokázaly, že pro potlačení galenitu je velmi vhodný oxidovaný škrob.[3] Dextriny ať už rozvětvené nebo upravené nevykazovaly při použití této metody dobré výsledky. Použitím persíranu amonného jako depresoru galenitu a sfaleritu je možné dosáhnout podstatného zlepšení selektivity mezi mědí, olovem a zinkem.[54]

Provozní zařízení používající selektivní flotaci Cu-Pb-Zn je asi jenom 10 % ze všech provozních zařízení, zpracovávajících rudy Cu-Pb-Zn. Důvodem je, že kolektivní flotace mědi a olova při potlačení zinku je ekonomicky mnohem efektivnější způsob.[54]

c) Částečná selektivní flotace

Tato metoda je prioritní ve flotaci polymetalických rud, kde mají minerály podobnou flotovatelnost nebo blízký symbiotický vztah [1].

V této metodě se nejprve provádí kolektivní flotace mědi a olova při potlačení zinku a po ní následuje oddělování mědi a olova a re-flotace zinku. Tato metoda je nejčastější praxí při zpracování rud Cu-Pb-Zn. Používá ji asi 90 % provozoven a zahrnuje dva základní kroky:[54]

- oddělení sulfidů olova a mědi od sulfidů zinku a železa a doprovodných hornin
- oddělení koncentrátů mědi od koncentrátů olova
- re-flotace zinku z hlušiny

První krok této metody tedy oddělení sulfidů olova a mědi od sulfidů zinku a železa a doprovodných hornin je docela jednoduché. Probíhá ve slabě zásaditém prostředí pH = 7 až 9, vytvořeném nejčastěji sodou nebo méně často louhem. Jako depresor se aplikuje kyanid, který se dávkuje v množství 15 až 100 g/t spolu se síranem zinečnatým, který se dávkuje v pěti až deseti násobném množství dávky kyanidu. Často se místo kyanidu používají siřičitany, thiosířany, ditiosířičitany apod. ZnS_2O_3 , ZnS_2O_4 , $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_4)_2$. Tato náhrada je mnohdy výhodná, jelikož zvyšuje výtěžnost mědi, snižuje ztráty mědi do zinkového koncentráту, který se tak nemusí následně odměďovat jako je tomu při aplikaci kyanidů. [55]

Dalším krokem je oddělení koncentrátů mědi od koncentrátů olova. Jejich oddělení se obvykle provádí dvěma způsoby [54]:

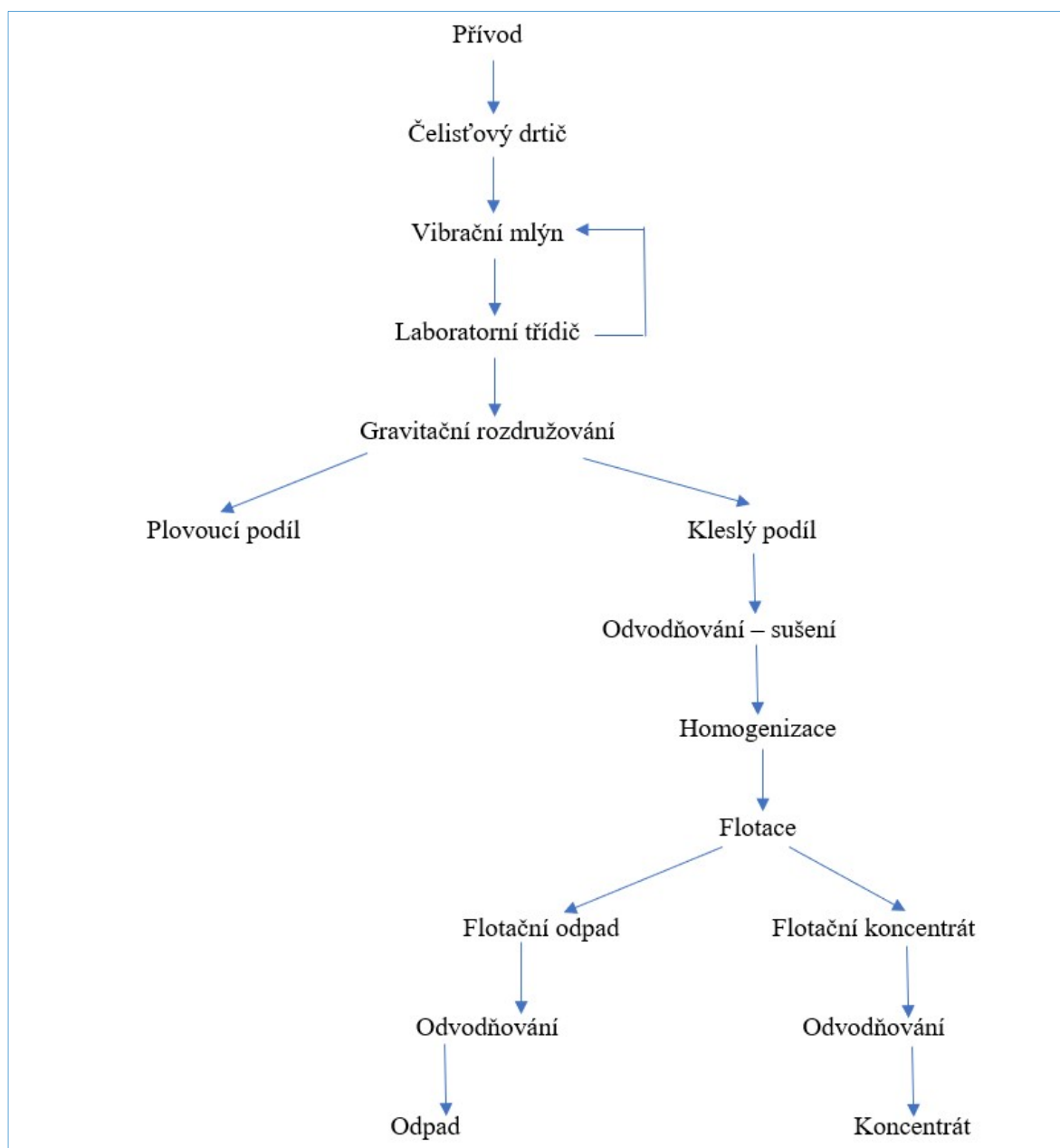
- Tzv. kyanidová metoda, která spočívá v potlačení flotace sulfidů mědi a flotaci galenitu. (olověný okruh) Tato metoda se používá, jeli množství chalkopyritu v koncentrátu Cu-Pb mnohem vyšší než množství galenitu. Tzn. poměr přes 2:1. Kyanidová metoda se používá pouze v případě, že koncentrát neobsahuje sekundární minerály mědi.[54] Při použití této metody se jako depresor používá kyanid v zásaditém prostředí (pH okolo 10) někdy s přídavkem sulfidu sodného v množství 0.3 až 0.5 kg/t koncentrátu.[55] Vysoká spotřeba kyanidu je jednou z nevýhod této metody. Další nevýhodou je, že pokud je v koncentrátu přítomno zlato, kyanid ho rozpouští a může dojít k jeho značné ztrátě. Aby se zabránilo ztrátě zlata během separace Cu-Pb při použití kyanidové metody, použije se komplexní kyanid. Kyanid může být použit v kombinaci se $ZnSO_4$ v přítomnosti alkálie. Obvyklým poměrem jejich kombinace je $ZnSO_4$: NaCN: Alkálie= 2:1:2. Druhý způsob zahrnuje kombinaci ZnO a NaCN v poměru 1:3. oddělení mědi a olova kyanidovou metodou lze podstatně zlepšit desorpcí sběrače z povrchu chalkopyritu před přidáním kyanidu. Toho lze dosáhnout použitím aktivního uhlí a malými dávkami kyanidu. Hromadný koncentrát se nejdříve předběžně upraví přidáním aktivního uhlí a malým množstvím kyanidu (20 % celkového přídavku kyanidu) a následně se přidá celé množství kyanidu a flotuje se olovo.[54]
- Druhým způsobem je potlačení flotace galenitu a flotování sulfidů mědi.[55] Je to nejpoužívanější metoda separace mědi a olova. Obvykle se používá, když množství olova v hromadném koncentrátu je větší než množství mědi nebo v případě, že hromadný koncentrát není dostatečně čistý, aby se po oddělení olova a mědi získaly jejich konečné koncentráty [54].
- Flotace zinku se provádí konvenční metodou, při které je používána kombinace vápna a síranu měďnatého s různými sběrači, včetně dithiofosfátů, xanthátů, thionokarbamátů. V některých případech se používají kombinace xanthátu a dithiofosfátů.[54]

Mineralogické složení kolektivního koncentrátu je rozhodujícím faktorem při volbě způsobu rozdělení Cu-Pb koncentrátu.[54]

3 Možnosti využití v podmínkách ČR

Následující část bakalářské práce se věnuje úpravě polymetalické rudy z lokality Zlaté Hory - východ. Cílem práce navrhnout postup pro získání co nejkvalitnějšího Cu koncentrátu.

Laboratorní práce postupovaly podle následujícího schématu:



Obr. 7: Schéma použitého laboratorního postupu úpravy

• Charakteristika vzorku a jeho úprava

Vzorky polymetalické rudy byly odebrány z ložiska Zlaté Hory-východ na Poštovní štolé. Pro flotaci bylo nutné vzorek polymetalické rudy upravit na zrnitost pod 0,2 mm. Úprava vzorku se prováděla na Hornicko-geologické fakultě v laboratoři Katedry environmentálního inženýrství.

Vzorek polymetalické rudy byl nejdříve drcen. Použit byl jednovzpěrný drtič (obr.8). Následovalo jemné rozemletí suroviny ve vibračním laboratorním mlýně s oválnými, otěru odolnými mlecími tělesy (obr. 9), čímž se docílilo dokonalého otevření zrn užitečných minerálů a žádané zrnitosti pod 0,2 mm. Takto upravený vzorek byl homogenizován. K homogenizaci posloužilo síto s velikostí ok pod 0,2 mm. Po homogenizaci byl odebrán reprezentativní vzorek, který byl následně podroben stanovení jeho složení.

Ke stanovení mineralogického složení byla použita rentgenová difrakce na pracovišti RTG difrakce VŠB-TUO. Výsledky rentgenové difrakce ukázaly, že 87.03 % polymetalické rudy tvoří křemen. Kromě křemene jsou ve vzorku obsaženy i další nerudní minerály jako baryt, albit, chlorit a muskovit. Rudní minerály zjištěné ve vzorku byly pyrit, chalkopyrit a sfalerit. Pyritu bylo ve vzorku zjištěno 2.3 % a chalkopyritu jakožto zájmového minerálu bylo zaznamenáno 1.59 %.

Pomocí ručního rentgen fluorescenčního spektrometru XRF DELTA PROFESSIONAL (obr.10) bylo provedeno prvkové stanovení vzorku. Tímto měřením byly stanoveny obsahy jednotlivých prvků ve vzorku.

Výsledky rentgenové spektrometrie ukázaly, že největší obsah ve vzorku mají lehké prvky a to 71.3 %. V rudních minerálech bylo obsaženo 2.28% Fe, 1.83 % Zn a 0.504 % Cu. Další přítomné prvky byly obsaženy pouze ve stopových množstvích.

Tab 2: Prvková analýza vzorku, XRF DELTA PROFESSIONAL

prvek	Al	Si	S	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Ba	Pb	LE
Obsah [%]	0,65	19,30	2,94	0,18	0,03	2,60	0,50	1,97	0,01	0,85	0,08	71,35



Obr. 8: laboratorní jednovzpěrný drtič



Obr. 9: Vibrační laboratorní mlýn



Obr. 10: Ruční rentgen fluorescenční spektrometr XRF DELTA PROFESSIONAL

- **Těžkokapalinové rozduřování pro odstranění křemene z polymetalické rudy**

Z důvodu vysokého obsahu křemene ve vzorku polymetalické rudy bylo nutné navrhnout způsob jeho odstranění. Jako jeden z možných způsobů se ukázalo gravitační rozduřování v těžkých kapalinách.[69]

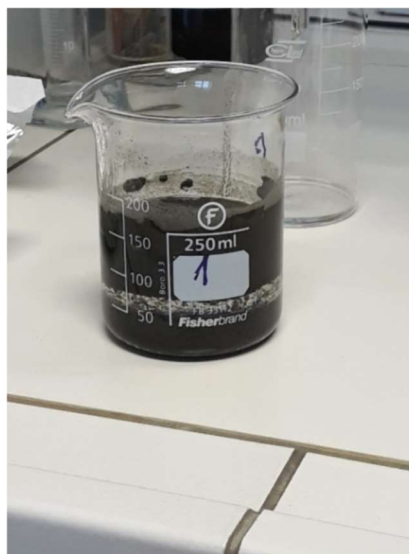
Těžkokapalinové rozduřování je založeno na faktu, že různé minerály mají různé hustoty. Minerály s různou hustotou ve směsi se dají oddělit umístěním této směsi do kapaliny se střední hustotou. Důsledkem je, že minerály, které mají vyšší hustotu, než kapalina klesají

ke dnu, zatímco minerály s nižší hustotou, než má kapalina stoupají k hladině. Hustoty minerálů se obecně pohybují mezi 2.2 g/cm^3 a 8 g/cm^3 . Pro účely tohoto rozdružování se ukázaly jako vhodné kapaliny bromoform s hustotou 2.84 g/cm^3 a diiodmethan s hustotou $3,31 \text{ g/cm}^3$. [70]

Provedenými testy bylo zjištěno, že optimální množství vzorku na 150 ml bromoformu bylo 40 g. Po ukončení rozdružování byla odebrána plovoucí frakce na filtrační papír do nálevky, kde probíhalo její promývání nejdříve methanolem a následně destilovanou vodou. Proces promývání se opakoval celkem třikrát. Stejným způsobem se postupovalo i u kleslé frakce. Bromoform byl odfiltrován, čímž byl připraven k dalšímu využití. Promyté vzorky byly vysušeny. U vysušených vzorků plovoucího a kleslého podílu byla provedena rentgenová difrakce na pracovišti RTG difrakce VŠB-TUO. Výsledky rentgenové difrakce zájmového kleslého podílu jsou uvedeny v tabulce č.1 a výsledky prvkové analýzy kleslého podílu jsou uvedeny v tabulce č.3.

Tab 3: rentgenová difrakce kleslého podílu

Minerál	Množství (%)
křemen	68,13
chlorit	2,38
sfalerit	12,85
Albit	1,99
Barit	1,93
Chalkopyrit	2,59
Pyrit	10,13



Obr. 11: Rozdružování v bromoformu

Tab. 4: Prvková analýza kleslého podílu, XRF DELTA PROFESSIONAL

prvk	Si	S	Cr	Fe	Cu	Zn	Ba	LE
Obsah [%]	22,83	5,98	0,23	5,83	1,09	5,78	0,66	56,76

- **Aplikovaná pěnová flotace**

Flotační testy byly provedeny v laboratoři VŠB-TUO na flotačním stroji VRF – 1 (obr. 12).



Obr. 12: Flotační zařízení VRF-1

Pro získání Cu koncentráту je možné použít následující flotační činidla:

- Sběrač- Ethylxantogenan sodný (EXS – 1% roztok)
- Pěnič- polyethylenglykol (PEG)
- Vápenné mléko (3% roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$) pro úprava pH flotačního rmutu

K dosažení optimálního výnosu koncentráту (%), kovnatosti produktu (%), obohacení a výtěžnosti kovu do koncentráту je nutné najít nejvýhodnější koncentraci flotačních činidel.

Výtěžnost kovu do koncentráту byla vypočítána podle vzorce [71]:

$$m_c = \frac{c(a - b)}{a(c - b)} \cdot 100$$

m_c Výtěžnost kovu (užitkového nerostu) do koncentráту

- a Kovnatost po rozduřování
- b Kovnatost odpadu
- c Kovnatost koncentráту

Byly provedeny 4 flotační testy u nichž se postupně zvyšovala koncentrace flotačních činidel. V první flotaci bylo aplikováno 21 g/t EXS a 1293 g/t borovicového oleje. Ve druhé flotaci bylo použito 31,5 g/t EXS a 1940 g/t borovicového oleje. Ve třetí flotaci bylo použito

42 g/t EXS a 2587 g/t borovicového oleje. Ve čtvrté flotaci bylo použito 52,5 g/t EXS a 3233 g/t borovicového oleje.

Vysušený vzorek kleslého podílu těžkokapalinového rozduřování byl dávkován v množství 30 g, byl smíchán s 500ml vody, promíchán a následně kvantitativně převeden do flotační cely. Poté bylo doplněno zbývajících 500ml vody. Obsah flotační cely začal být poté agitován. Po uplynutí pěti minut byl přidán sběrač. Agitace se sběračem trvala dvě minuty. Po uplynutí dvou minut byl přidán pěnič a poté se celý obsah agitoval ještě jednu minutu.

Následně byl zapnut přívod vzduchu kompresorem do flotační cely a začala samotná flotace. Výsledkem každé ze čtyř flotací byly dva koncentráty a jeden odpadní produkt. První koncentrát byl vždy odebírán po prvních pěti minutách flotace. Po dalších pěti minutách byla flotace ukončena a byl odebrán druhý koncentrát a odpadní produkt. Koncentráty i odpady ze všech flotací byly odvodněny na vývěvě. (obr. 13)



Obr. 13: Odvodňování na vývěvě

Tab. 5: Specifikace pěnové flotace

Flotace	Zahuštění (g)	EXS (g/t)	PEG (g/t)	Agitace (s)	Flotační čas (s)
1	30	21,0	1293	480	600
2	30	31,5	1940	480	600
3	30	42,0	2587	480	600
4	30	52,5	3233	480	600

Flotační koncentráty a odpady byly vysušeny v laboratorní sušárně. Sušení probíhalo při teplotě 105 ° C, po dobu asi 2 hodin. Vysušené vzorky koncentrátů a odpadů byly zhomogenizované pro vytvoření reprezentativních analýz. Následně byla provedena XRF analýza ke zjištění výsledného prvkového procentuálního složení.

• Vyhodnocení flotačních testů

U flotačních produktů byly zjišťovány jejich výnosy, kovnatosti obohacení, výtěžnost kovu do koncentráту a výtěžnost kovu do jaloviny. Na základě těchto aspektů a výpočtů účinností flotačních rozdružování bylo rozhodnuto, který z použitých reagenčních režimů byl nejefektivnější.

• Vyhodnocení flotačních testů

- Flotace 1: V první flotaci bylo aplikováno 21 g/t Ethylxantogenanu sodného a 1293 g/t borovicového oleje jako pěniče při zahuštění rmutu 30 g/l. Výnos koncentráту první flotace byl nejvyšší ze všech (51,04 %) a stejně tak i výtěžnost Cu do koncentráту (87,27 %). Naproti tomu měl však první flotační test nejnižší obohacení (1,43), nejvyšší výtěžnost jaloviny do koncentráту (59,98 %) a nejnižší účinnost rozdružování (27,29 %).
- Flotace 2: v tomto flotačním testu bylo použito 31,5 g/t Ethylxantogenanu sodného a 1940 g/t borovicového oleje. Výnos koncentráту byl nejmenší ze všech 4 flotačních testů (42,45 %). Oproti první flotaci však došlo k nárustu kovnatosti koncentráту na 2,23 %. Výsledná výtěžnost Cu do koncentráту je v porovnání s ostatními flotacemi průměrná (80,02 %). Obohacení koncentráту mědi vzrostlo na hodnotu 1,96. Oproti první flotaci došlo k výraznému snížení výtěžnosti jaloviny do koncentráту (39,46 %) a značně se zvýšila účinnost rozdružování (40,54 %).

- Flotace 3: Ve třetím flotačním testu došlo opět k navýšení množství flotačních činidel. Ethylxantogenanu bylo aplikováno 42 g/t a borovicového oleje 2587 g/t. Výnos koncentráту byl oproti ostatním flotačním testům průměrný. (46,04 %) Výtěžnost Cu do koncentráту se oproti předešlé flotaci nepatrně snížila. (79,14 %) Došlo však k dalšímu nárůstu obohacení Cu v koncentráту (2,01 krát), dále klesla výtěžnost jaloviny do koncentráту (38,30 %) a účinnost rozdružování nepatrně vzrostla. (40,84 %).
- Flotace 4: Flotační test č.4 byl ze všech provedených nejúčinnější. Ethylxantogenan sodný byl aplikován v dávce 52,5 g/t a borovicového oleje bylo použito 3233 g/t. Až na hodnotu výtěžnosti Cu do koncentráту, která byla v ohledu na ostatní flotace mírně podprůměrná a výnos koncentráту, který byl s hodnotou 46,29 % na druhém místě byly všechny sledované znaky nejlepší. Kovnatost koncentráту byla 2,47 %, obohacení Cu v koncentráту bylo 2,17, výtěžnost jaloviny do koncentráту činila 34,81 % a nejvyšší dosažená účinnost rozdružování 43,94 %.

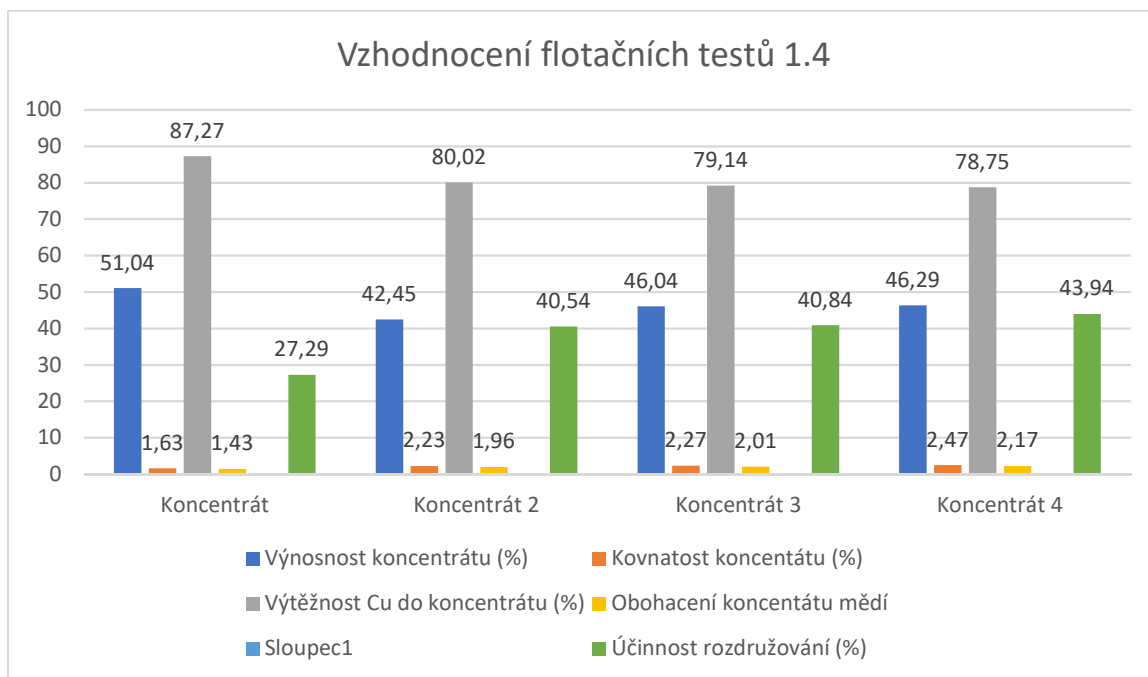
Vyhodnocení flotačních testů je znázorněno v tabulce č.6.

Tab.6: Vyhodnocení flotačních testů

Flotace	1	2	3	4
Výnos koncentráту (%)	51,04	42,45	46,04	46,29
Kovnatost koncentráту (%)	1,63	2,23	2,27	2,47
Výtěžnost Cu do koncentráту (%)	87,27	80,02	79,14	78,75
Obohacení koncentráту mědi	1,43	1,96	2,01	2,17
Výtěžnost jaloviny do koncentráту (%)	59,98	39,46	38,30	34,81
Účinnost rozdružování (%)	27,29	40,54	40,84	43,94

Z provedených vyhodnocení flotačních testů je patrné, že nejefektivnější reagenční režim byl ten, který byl použit ve flotaci číslo 4. S rostoucí koncentrací flotačních činidel rostla účinnost rozdružování, kovnatost koncentráту a klesala výtěžnost jaloviny do koncentráту.

Výsledky vyhodnocení flotačních testů jsou graficky znázorněny na obrázku č.14.



Obr. 14: Vyhodnocení flotačních testů

• Flotační testy na potlačení pyritu

Dalším krokem bylo zjistit optimální hodnotu pH flotačního rmutu, při které bude potlačen pyrit. Z provedených studií vyplývá, že sulfidy měďnatých minerálů se získávají v zásaditém prostředí, ve kterém navíc dochází k potlačení pyritu.[54]

Pro úpravu pH flotačního rmutu bylo použito vápenné mléko (3% roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Byly provedeny 4 flotační testy, z nichž každý měl jinou hodnotu pH flotačního rmutu. Testované hodnoty pH byly 8,9,10 a 11.

V těchto flotačních testech byl použit reagenční režim, který se v předešlých flotačních testech ukázal jako nejvýhodnější z hlediska výnosu koncentrátu, kovnatosti produktu, obohacení a výtěžnosti kovu do koncentrátu. (to je 52,5 g/t EXS a 3233 g/t PEG) Postup flotačního procesu byl stejný jako v předešlých flotačních testech.

• Vyhodnocení flotačních testů

Tab. 7: Vyhodnocení flotačních testů

Flotace	5	6	7	8
pH flotačního rmutu	11	10	9	8
Výnos koncentráту (%)	38,16	42,58	45,1	26,01
Kovnatost koncentráту (%)	2,31	1,77	2,25	2,58
Výtěžnost Cu do koncentráту (%)	83,35	71,88	43,76	51,34
Obohacení koncentráту mědi	2,03	1,56	1,98	2,27
Účinnost rozdružování (%)	31,61	1,95	36,41	29,41

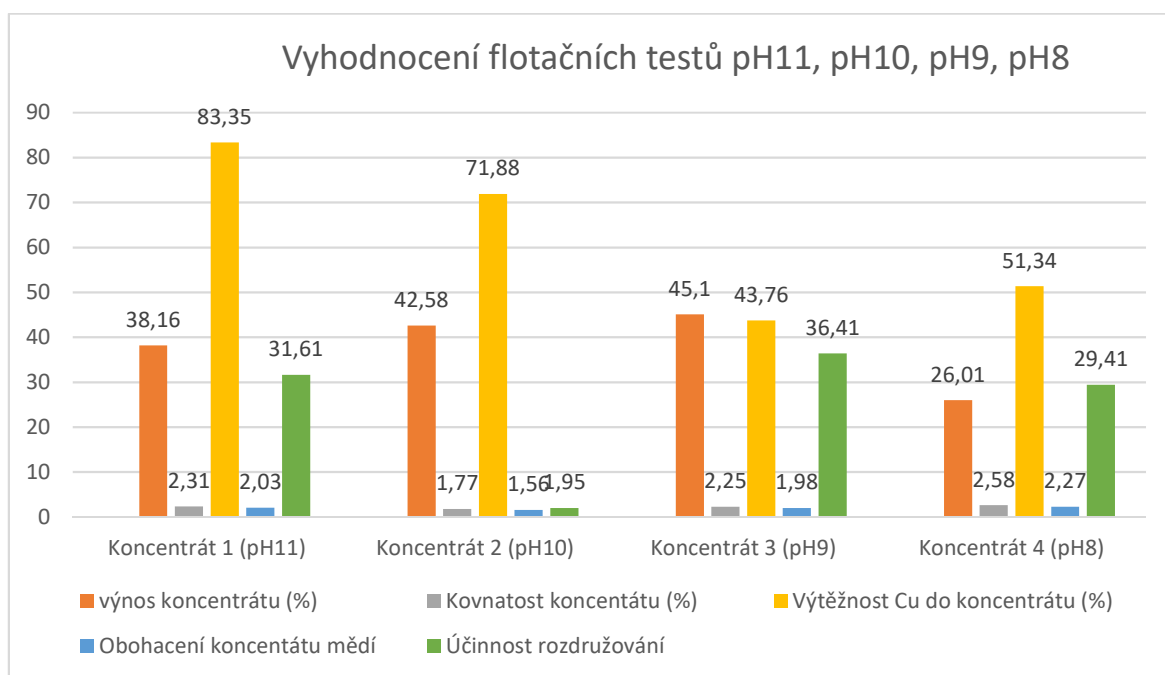
- Flotace pH 8- Výnos koncentráту v tomto flotačním testu byl nejnižší z všech (26,01 %). Výtěžnost Cu do koncentráту byla v porovnání s ostatními provedenými testy podprůměrná. (51,34 %) Kovnatost koncentráту a obohacení koncentráту mědi však bylo nejvyšší u provedených flotačních testů s úpravou pH rmutu. Při tomto flotačním testu bylo navíc dosaženo nejvyšší účinnosti rozdružování. Výtěžnost jaloviny do koncentráту však byla druhá nejvyšší (39,59 %). Výtěžnost Fe do odpadu byla nejvyšší a sice 73,63 %.
- Flotace s pH 9- Výnos koncentráту byl v tomto flotačním testu nejvyšší. (45,1 %) Kovnatost koncentráту byla v porovnání s ostatními mírně nadprůměrná. Výtěžnost Cu do koncentráту byla nejnižší z provedených testů. Obohacení koncentráту mědi bylo 1,98. výtěžnost jaloviny do koncentráту byla u tohoto flotačního testu nejvyšší. Účinnost rozdružování byla 26,58 %.
- Flotace s pH 10- při pH10 flotačního rmutu bylo docíleno výnosu koncentráту 42,58 %. Kovnatost koncentráту a jeho obohacení byly u flotačních testů s úpravou pH nejnižší. Flotační test však zaznamenal nejnižší výtěžnost jaloviny do koncentráту. Výtěžnost Cu do koncentráту dosahovala druhé nejvyšší úrovně. Potlačení pyritu bylo ale v tomto případě podle hodnoty výtěžnosti Fe do odpadu 24,13 % nejnižší ze všech.
- Flotace s pH11. V posledním flotačním testu bylo pH flotačního rmutu upraveno na hodnotu 11. V porovnání s ostatními flotačními testy vykazoval tento průměrný výnos koncentráту 38,16 %. Kovnatost koncentráту (2,31 %) a jeho obohacení z hlediska mědi

(2,03) byly na druhé nejvyšší úrovni. Výtěžnost jaloviny do koncentrátu byla druhá nejvyšší (21,69 %). Účinnost rozdružování byla 29,75 %.

- Z pohledu mědi se jeví jako nejzajímavější flotační testy s pH rmutu 10 a 11. nejvyšší výtěžnost Cu do koncentrátu (83,15 %) měla flotace s pH rmutu 11. Při pH 10 flotačního rmutu bylo ale podle hodnoty výtěžnosti Fe do odpadu (tabulka 8) potlačení pyritu nejvyšší. Nejvyšší byla také účinnost tohoto flotačního rozdružování. Flotace s pH rmutu 11 měla navíc vyšší kovnatost a obohacení koncentrátu mědi.

Tab.8: Výtěžnost Fe do odpadu

Flotace	pH11	pH10	pH9	pH8
Výtěžnost Fe do odpadu (%)	70,54	24,13	62,46	73,63



Obr. 15: Vyhodnocení flotačních testů, (pH11, pH10, pH9, pH8)

4 Závěr

První část bakalářské práce se věnuje vybraným studiím, které se zabývají možností snižování nákladu při flotaci polymetalických rud. Dále jsou zde uvedeny výzkumy aplikace nových flotačních činidel, jejichž využívání ve flotaci polymetalických rud je do budoucna žádoucí zejména pro svou nízkou toxicitu. Zmíněna je zde např. možnost nahradit užitkovou vodu vodou mořskou, což by bylo velmi výhodné pro suché a přímořské oblasti.

Dalším okruhem problému, kterým se tato část práce zabývá, jsou fyzikální faktory ovlivňující průběh flotace, jako jsou. vliv zrnitosti, rychlost otáčení rotoru, tvar rotoru, míra provzdušnění rmutu, koncentrace pevných látek ve rmutu apod.

Druhá část práce pojednává o současném stavu těžby, o ložiskách nekovových rud v naší zemi a o perspektivách získávání kovů v budoucnu. Perspektivní je spoluúčast ČR na programu možnosti těžby polymetalických koncentrací z oceánského dna, který však zatím naráží na ekonomické, technické a environmentální bariéry.

Poslední část bakalářské práce se zabývá návrhem metody úpravy polymetalické rudy využitelné v podmínkách ČR. Úpravní procesy byly provedeny na vzorku polymetalické rudy odebraném v poštovní štolě v lokalitě Zlaté Hory – východ. Cílem bylo dosažení zisku co možná nejkvalitnějšího Cu koncentráту. Po potlačení křemene rozdušováním vzorku v bromoformu bylo aplikováno několik reagenčních schémat. Bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací flotačních činidel rostla účinnost rozdušování. Zjištění bodu, kdy už je nežádoucí dávky reagensů zvyšovat však nebylo těmito testy dosaženo. Při zkouškách na potlačení pyritu, kdy byla zkoumána optimální pH flotačního rmutu bylo zjištěno, že pyrit byl nejvíce potlačen při pH 11 flotačního rmutu.

Seznam použité literatury

- [1] LANG, Jian-Tao, Si-Qing LIU, Xu DONG a Yi PEI. Current Situation on Flotation of Cu-Pb-Zn Sulfide Ore. Proceedings of the 2017 3rd International Forum on Energy, Environment Science and Materials (IFEESM 2017). Paris, France: Atlantis Press, 2018, 2018, 120, 1972-1976. DOI: 10.2991/ifeesm17.2018.355. ISBN 978-94-6252-453-8. ISSN 2352-5401.
- [2] Wang X.L. Study on Beneficiation Process and Mechanism of a Cu-Pb-Zn Polymetallic Sulfide Ore in Qibaoshan[D]. Jiangxi University of Science and Technology, 2012.
- [3] Ai G.H., Zhou Y. Experimental Study on Flotation Process of a Finely Disseminated Cu-Pb-Zn Polymetallic Ore[J]. Metal Mine, 2004, (10): 36-38.
- [4] Hu X.L., Zheng W.M. Study on the Beneficiation of a Refractory Copper-Lead-Zinc Ore[J]. Gold, 2015, (12): 57-62.
- [5] Zhao Q., Ding S.R., Zhou N., et al. Experimental Study on Beneficiation of a Copper-Rich Lead-Zinc Sulfide Ore in Tibet[J]. Mineral Resources Protection and Utilization, 2017, (2): 39-46.
- [6] Zhou T., Shi W.H., Yu J.H., et al . Optimization of Beneficiation Technology of a Refractory Copper-Lead-Zinc Polymetallic Ore in Inner Mongolia[J]. Metal Mine, 2013, (5): 82-87,91.
- [7] Zhang J.C. Study on Copper-Lead Separation of Lead-Zinc-Silver Mine in Nanjing and Application[D]. Jiangxi University of Science and Technology, 2012.
- [8] Yang J.L., Liu Q.Y., et al . Flotation Experiment of a Complex Pb-Zn Polymetallic Ore in Myanmar[J]. Non-Ferrous Metals (Mineral Processing Section), 2012, (2): 39-43.
- [9] Zhou D.Y. Study on the Separation of a Lead-Zinc Sulfide Ore in Changpo Plant[J]. Public Science and Technology, 2012, (1): 111-113.
- [10] Liu Z.S. Flotation Process on a Refractory Copper-Zinc Sulfide Ore with Low Copper and Arsenic[D]. Jiangxi University of Science and Technology, 2013.
- [11] Lin H.H., Wu H.Y., et al. Application of Sodium Thioglycollate in Separation of Zinc and Sulfur[J]. China Tungsten Industry, 2014, (4): 32-34.
- [12] ÖZTÜRK, Yasemin, Özlem BIÇAK, Elif ÖZDEMİR a Zafır EKMEKÇİ. Mitigation negative effects of thiosulfate on flotation performance of a Cu-Pb-Zn sulfide

- ore. *Minerals Engineering* [online]. 2018, **122**, 142-147 [cit. 2019-04-07]. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.03.034. ISSN 08926875.
Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687518301419>
- [13] Williamson, M., Rimstidt, J.D., 1992. Correlation between structure and thermodynamic properties of aqueous sulfur species. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 3867–3880.
 - [14] Rao, S.R., 2006. *Resource recovery and recycling from metallurgical waste*, first ed. Elsevier. Oxford, England.
 - [15] Shengo, L.M., Gaydardzhiev, S., Kalenga, N.M., 2014. Assessment of water quality effects on flotation of copper–cobalt oxide ore. *Miner. Eng.* 65, 145–148.
 - [16] González-Lara, J.M., Roca, A., Cruells, M., Patiño, F., 2009. The oxidation of thiosulfates with copper sulfate. *Appl. Ind. Fix. Bath Hydrometall.* 95, 8–14.
 - [17] Bulatovic, S.M., 2007. *Handbook of flotation reagents, chemistry, theory and practice: flotation of sulfide ores*, vol. 54. Elsevier Science & Technology Books, 125–126,
 - [18] REY, M. and RAFFINOT, P., 1966. Flotation of ore in sea water: high frothing, soluble xanthate collecting. *World Mining*, June, 18.
 - [19] MORALES, J.E., 1975. Flotation of the Andacollo's ore in pilot plant by using seawater, *Minerales*, n°130, Vol. 30, 16-32 (Spanish text).
 - [20] CASTRO, Sergio. Physico-chemical factors in flotation of Cu-Mo-Fe ores with seawater:: a critical review. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* [online]. 2018 [cit. 2019-04-07]. DOI: 10.5277/ppmp18162. ISSN 1643-1049.
 - [21] Conference on Environment and Mineral Processing: VŠB-TU Ostrava, Czech Republic. Ostrava: VŠB - Technical University, 1992. ISBN 978-80-248-4049-9.
 - [22] FENG, Bo, Wenpu ZHANG, Yutao GUO, Tao WANG, Guodong LUO, Huihui WANG a Guichun HE. The flotation separation of galena and pyrite using serpentine as depressant. *Powder Technology* [online]. 2019, **342**, 486-490 [cit. 2019-03-07]. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.09.070. ISSN 00325910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591018307988>
 - [23] K.E. Bremmell, D. Fornasiero, J. Ralston, Pentlandite–lizardite interactions and implications for their separation by flotation, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 252 (2–3) (2005) 207–212.

- [24] S. Yang, B. Xie, Y. Lu, C. Li, Role of magnesium-bearing silicates in the flotation of pyrite in the presence of serpentine slimes, *Powder Technol.* 332 (2018) 1–7.
- [25] A.M. Gaudin, D.W. Fuerstenau, H.L. Miaw, Slime coatings in galena flotation, *CIM Bull.* 53 (1960) 960–963.
- [26] CHANDRAPRABHA, M.N., K.A. NATARAJAN a P. SOMASUNDARAN. Selective separation of pyrite from chalcopyrite and arsenopyrite by biomodulation using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *International Journal of Mineral Processing* [online]. 2005, **75**(1-2), 113-122 [cit. 2019-03-13]. DOI: 10.1016/j.minpro.2004.08.014. ISSN 03017516.
Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301751604000833>
- [27] Randol, 1992. Permanganate depression of FeAsS. In *Innovations in gold and silver recovery, phase IV* 5. Randol International, pp. 2502. Chap. 17.
- [28] Yelloji Rao, M.K., Natarajan, K.A., Somasundaran, P., 1992. Effect of biotreatment with *Thiobacillus ferrooxidans* on the floatability of sphalerite and galena. *Miner. Metall. Process.* 9, 95–100.
- [29] W. Trahar, L. Warren, The flotability of very fine particles — a review, *Int. J. Miner. Process.* 3 (2) (1976) 103–131.
- [30] C. Greet, G. Small, P. Steinier, S. Grano, The Magotteaux Mill: investigating the effect of grinding media on pulp chemistry and flotation performance, *Miner. Eng.* 17 (7) (2004) 891–896.
- [31] Z. Dai, D. Fornasiero, J. Ralston, Particle–bubble collision models — a review, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 85 (2) (2000) 231–256.
- [32] J. Pease, D. Curry, M. Young, Designing flotation circuits for high fines recovery, *Miner. Eng.* 19 (6) (2006) 831–840.
- [33] P. Richardson, G. Walker, The flotation of chalcocite, bornite, chalcopyrite, and pyrite in an electrochemical-flotation cell, 15th International Mineral Processing Congress (15th Congres International de Mineralurgie) 1985. 198–210.
- [34] Y.J. Peng, S. Grano, D. Fornasiero, J. Ralston, Control of grinding conditions in the flotation of chalcopyrite and its separation from pyrite, *Int. J. Miner. Process.* 69 (1–4) (2003 Mar) 87–100.
- [35] OWUSU, Clement, Daniel FORNASIERO, Jonas ADDAI-MENSAH a Massimiliano ZANIN. Effect of regrinding and pulp aeration on the flotation of chalcopyrite in chalcopyrite/pyrite mixtures. *Powder Technology* [online].

- 2014, **267**, 61-67 [cit. 2019-03-13]. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.06.026. ISSN 00325910.
Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591014005701>
- [36] LUO, Xianping, Bo FENG, Cunjian WONG, Jiancheng MIAO, Bin MA a Hepeng ZHOU. The critical importance of pulp concentration on the flotation of galena from a low grade lead–zinc ore. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2016, 5(2), 131-135 [cit. 2019-03-11]. DOI: 10.1016/j.jmrt.2015.10.002. ISSN 22387854. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2238785415001064>
- [37] Grano S, Ralston J, Smart RSC. Influence of electrochemical environment on the flotation behaviour of Mt. Isa copper and lead–zinc ore. *Int J Miner Process* 1990;30(1):69–97.
- [38] Wills AB, Tim NM. *Mineral processing technology*. United Kingdom: Butter Worth-Heinemann Ltd; 2006. p. 267–344.
- [39] Yuan ZT, Yu XL, Liu LP, Wang CL. Flotation separation of high sulfur lead–zinc ore. *Adv Mater Res* 2012;454:205–9.
- [40] Basilio CI, Kartio IJ, Yoon R. Lead activation of sphalerite during galena flotation. *Miner Eng* 1996;9(8):869–79.
- [41] Peng Y, Grano S, Fornasiero D, Ralston J. Control of grinding conditions in the flotation of galena and its separation from pyrite. *Int J Miner Process* 2003;70(1):67–82.
- [42] KUMAR, Haresh a Saija LUUKKANEN. Selective flotation of fine-grained pentlandite from low grade polymetallic ore. *Minerals Engineering* [online]. 2019, **130**, 12-14 [cit. 2019-03-10]. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.10.001. ISSN 08926875.
Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687518304412>
- [43] Schubert, H., 1999. On the turbulence-controlled microprocesses in flotation machines. *Int. J. Miner. Process.* 56, 257–276.
- [44] MPO-surovinová politika ČR v oblasti nerostných surovin <https://www.google.cz/search?hl=cs&source=hp&ei=CXN3XIfBI4rPwQKJiLLgCA&q=1.%09MPO-+surovinová+politika+ČR+v+oblasti+>
- [45] Ministerstvo průmyslu a obchodu: Surovinová politika České republiky v oblasti nerostných surovin a jejich zdrojů [online]. 2017 [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/assets/cz/stavebnictvi-a-suroviny/surovinova-politika/statni->

surovinova-politika-nerostne-suroviny-v-cr/2017/4/170228--
Material_surovinova_politika-upraveny-po-pripom-VP--.pdf

- [46] ZÁVADA, Jaroslav. CHEMICKÉ METODY ZPRACOVÁNÍ NEROSTNÝCH SUROVIN A ODPADŮ [online]. [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: <http://hgfl0.vsb.cz/546/Chemproc/>
- [47] MORÁVEK, Petr. Asociace české zlato: Surovinový potenciál zlata České republiky [online]. [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: <http://www.ascez.cz/publikace/2013/01/>
- [48] Wikipedie: Rudné doly na Příbramsku [online]. [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Rudn%C3%A9_doly_na_P%C5%99%C3%ADbramsku
- [49] Interoceanmetal Joint Organization [online]. [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: <https://iom.gov.pl/>
- [50] Ministerstvo průmyslu a obchodu: Aktivita České republiky v oblasti využívání nerostných zdrojů z oceánského dna [online]. [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/cz/stavebnictvi-a-suroviny/surovinova-politika/suroviny-morskeho-dna/aktivita-ceske-republiky-v-oblasti-vyuzivani-nerostnych-zdroju-z-oceanskeho-dna--5270/>
- [51] Marine policy Strategic environmental planning for deep seabed mining in the area
- [52] Deep-Sea Research I - Deep-sea nematode assemblage has not recovered 26 years after experimental mining of polymetallic nodules (Clarion-Clipperton Fracture Zone, Tropical Eastern Pacific)
- [53] VIDLÁŘ, Jiří a Oldřich HODEK. Základy úpravy užitkových surovin. Ostrava: Vysoká škola báňská, 1984.
- [54] BULATOVIC, Srdjan M. Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice. Boston: Elsevier, 2007-. ISBN 978-0-444-53029-5.
- [55] KMEŤ, Stanislav. Flotácia. Bratislava: Alfa, 1992, 352 s. ISBN 80-05-00971-2.
- [53] RUDY NEŽELEZNÝCH KOVŮ A JEJICH ÚPRAVA- MOLNÁR A HAVLÍK
- [57] FORMÁNEK, Josef. Úprava rud flotací. Praha: Státní nakladatelství technické literatury.

- [58] HOMOLA, Vladimír. Kontaktní úhel jako kvantifikátor smáčitelnosti materiálu [online]. [cit. 2019-04-25]. Dostupné z: <http://homel.vsb.cz/~hom50/SLBGEOST/KUH/GS13.HTM>
- [59] HRADSKÝ, Josef. Základy úpravnictví a technologie nerostných surovin. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1986.
- [60] Chanturia, V., A., Matveeva, T., N., Ivanova, T., A., Gromova, N., K., Lantsova, L., B. New complexing agents to select auriferous pyrite and arsenopyrite, Journal of Mining Science, vol. 47, iss. 1, pp. 102-108, 2011.
- [61] Ivanova, T., A., Matveeva, T., N., Gromova, N., K. Modification of diethyldithiocarbamate solution in order to obtain selective nonionic collector for flotation of sulphide platinum // Gorn. Zh. – 2010.
- [62] Conference on Environment and Mineral Processing: ... VŠB-TU Ostrava, Czech Republic. Ostrava: VŠB - Technical University, 1992. ISBN 978-80-248-4181-6.
- [63] ARAUJO, A.C., P.R.M. VIANA a A.E.C. PERES. Reagents in iron ores flotation. Minerals Engineering. roč. 18, č. 2, s. 219-224. ISSN 08926875. DOI: 10.1016/j.mineng.2004.08.023.
- [64] SHU - JUAN, Dai a Hu ZHI - GANG. Flotation experiment research on a polymetallic sulfide ore of Cu, Pb, and Zn in Shanxi province. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 2014, 6(4), 121-127. ISSN 0975 - 7384.
- [65] XIE, Xian, Kai HOU, Bo YANG a Xiong TONG. Activation of Sphalerite by Ammoniacal Copper Solution in Froth Flotation. Journal of Chemistry[online]. 2016, 2016, 1-6 [cit. 2019- 04-07]. DOI: 10.1155/2016/7614890. ISSN 2090-9063. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jchem/2016/7614890/>
- [66] X. Tong, S. Song, J. He, F. Rao, and A. Lopez-Valdivieso, “Activation of high-iron marmatite in froth Flotation by ammoniacal copper(II) solution,” Minerals Engineering, vol. 20, no. 3, pp. 259–263, 2007.
- [67] X. Tong, S. Song, J. He, and A. Lopez-Valdivieso, “Flotation of indium-beardmarmatite from multi-metallic ore,” Rare Metals, vol. 27, no. 2, pp. 107–111, 2008.
- [68] S. Grano, The critical importance of the grinding environment on fine particle recovery in flotation, Miner. Eng. 22 (4) (2009) 386–394.
- [69] HREDZÁK, Slavomír – DOLINSKÁ, Silvia – ZNAMENÁČKOVÁ, Ingrid – LOVÁS, Michal ŠESTINOVÁ, Oľga. Possibilities of Siderite and Barite Concentrates Preparation from Tailings of Settling Pit Nearby Markušovce

- Village (Eastern Slovakia). In 22nd International Conference on Environment and Mineral Processing: zborník prednášok z konferencie 31.5.-2.6.2018, VŠB-TU Ostrava. Ed.: Čablík Vladimír. Ostrava : Publishing services department, VŠB- Technical University of Ostrava, 2018, p. 95-101. ISBN 978-80-248-4181-6.
- [70] Density Separation. Washington University in St. Louis [online]. Department of Earth & Planetary Sciences [cit. 2019-01-26].
Dostupné z: <http://epsc.wustl.edu/geochronology/wirfley.htm>
- [71] KOZÁK, Jiří. Úpravnická technologická analýza. Ostrava: Vysoká škola báňská, 1991. ISBN 80-7078-119-X. Skripta. Vysoká škola báňská v Ostravě.

Seznam zkratek

ACS	amoniakální roztok mědi
AVČR	Akademie věd České republiky
CCZ	Clarion-Clipperton Zone
CMC	Sodná karboxymethylcelulóza
ČR	Česká republika
DEDTC	Diethyldithiokarbamát
DEDTCc	je kombinace, která obsahuje kromě iontové formy hlavní složky Diethyldithiokarbamátu=DEDTC také neionogenní thioester kyseliny dithiokarbamové=OPDTC
EH	potenciál buničiny
EU	Evropská unie
FTIR	zkratka z angl. Fourier transform infrared (spectroscopy) označující spektroskopickou techniku.
GZT	kombinace tanninových organických sloučenin
GZT	tanninové organické sloučeniny
CHKO	chráněná krajinná oblast
IOM	Interoceanmetal
ISA	Mezinárodní úřad pro mořské dno
JAR	Jihoafrická republika
MBS	disiřičitan sodný
OPDTC	neionogenní thioester kyseliny dithiokarbamové
OSN	Organizace spojených národů
PEX	ethyl xantát draselného
PGE	kovonosné černé břidlice v jižní Číně
RTG	rentgenový
VŠB-TUO	Vysoká škola Báňská – Technická univerzita Ostrava
W	wolfram
ŽP	životní prostředí

Seznam obrázků

Obrázek 1: Nový typ rotoru [42]

Obrázek 2: Tektonická zóna Clarion-Clipperton [44]

Obrázek 3: Schéma flotačního rozdružování [46]

Obrázek 4: Kapka málo smáčí materiál [58]

Obrázek 5: Kapka více smáčí materiál [58]

Obrázek 6: Kapka hodně smáčí materiál [58]

Obrázek 7: Schéma použitého laboratorního postupu úpravy

Obrázek 8: Laboratorní jednovzpěrný drtič

Obrázek 9: Vibrační laboratorní mlýn

Obrázek 10: Ruční rentgen fluorescenční spektrometr XRF DELTA PROFESSIONAL

Obrázek 11: Rozdružování v bromoformu

Obrázek 12: Flotační zařízení VRF-1

Obrázek 13: Odvodňování na vývěvě

Obrázek 14: Vyhodnocení flotačních testů

Obrázek 15: Vyhodnocení flotačních testů, (pH11, pH10, pH9, pH8)

Seznam tabulek

Tabulka 1: Obsah kovů v koncentrátech polymetalických rud [55]

Tabulka 2: Prvková analýza vzorku, XRF DELTA PROFESSIONAL

Tabulka 3: Rentgenová difrakce kleslého podílu

Tabulka 4: Prvková analýza kleslého podílu, XRF DELTA PROFESSIONAL

Tabulka 5: Specifikace pěnové flotace

Tabulka 6: Vyhodnocení flotačních testů

Tabulka 7: Vyhodnocení flotačních testů

Tabulka 8: Výtěžnost Fe do odpadu